

المساعد في:

الكيمياء

CHEMISTRY

للصف السادس العلمي/ الأحيائي

2020



اعداد

الأستاذ قاسم الناصري

٠٧٨٠١٥٧٥٩٥٤



شرح مبسط , ملاحظات مهمة , حل التمارين

حل أسئلة الفصول , أسئلة وزارية , أسئلة إثرائية



الطبعة الخامسة المنقحة 2020

الملزمة الكاملة

المساعد في :

الكيمياء

Chemistry

للصف السادس العلمي / الأحيائي

2020

اعداد وطباعة

الأستاذ قاسم الناصري

07801575954

شرح مبسط ، ملاحظات مهمة ، حل التمارين

حل أسئلة الفصول، أسئلة وزارية ، أسئلة إثرائية

الطبعة الخامسة المنقحة 2020



كلمة الطبعة الخامسة :

كثيرةٌ هي الملازم المتوفره هذه الايام لمادة الكيمياء للصف السادس العلمي وهذه واحدةٌ اخرى و لايسعني ان اقول انها الافضل ولكن يمكن ان اقول انها متميزه عن البقيه لعدة اسباب منها :

① استخدام احدث برامج الاوفيس وورد وتصميم جميل لكي تكون مريحه اكثر للطالب ، وغير مكلفة طباعياً للطالب

② وضع اسئلة الفصل المتعلقه بموضوع معين بجوار ذلك الموضوع وليس في نهاية الفصل كما هو دارج ، لكي يتمكن الطالب من الربط المباشر بين الموضوع وقوانينه والاسئله المتعلقه به

③ كثير من الاساتذه أما ان يكتبو ملازمهم بخط اليد وهذا غير مرغوب فيه احياناً أو يكلفون متخصص بالطباعه لطباعة ملزمته وهو طبعاً غير متخصص بالكيمياء وهذا يؤدي الى اخطاء طباعيه علميه كثيره قد تحيّر الطالب وتخفق في ايصال فكرة المدرس للطالب لذلك قررت طباعتها بنفسي

④ هذه النسخه من الملزمه هي خلاصة مجهود تجاوز الالف ساعة من العمل على الحاسبة وستكون خاضعه للتنقيح والتحديث المستمر من قبلي لمواكبة التغيرات التي من الممكن ان تحدث للمنهج ، وإضافة المزيد من الأسئلة والتمارين الاثرائية وفي حال وجود خطأ معين (غير مقصود) التمس العذر وارجو اعلامي خدمةً للمنفعة العامة وأنا شاكراً جدا سلفاً .

وأخيراً نتشرف بزيارتكم لنا على صفحتنا :

https://www.facebook.com/kaschemistry

وندعوكم للانضمام الى كروب (كيمياء اعدادي) على الفيس بوك :

https://www.facebook.com/groups/kaschemistry/

الاهداء ....

ثوابا الى كل الارواح التي ازهقت من اجل حماية هذا البلد وسلامة اهله وارضه .

الى طلبتي الاعزاء جميعاً وخصوصاً الطموحين منهم .

الجديد في هذه الطبعة (الطبعة الخامسة) :

☑ تنقيح الملزمة من بعض الاخطاء المطبعية

((قاسم الناصري / 07801575954))

الفصل الاول : الترمود يناميك

مقدمه : الثرومودواينمك علم يهتم بدراسة الطاقة وتحولاتها ويهدف نحو تحويل اكبر قدر ممكن من الطاقة الحرارية الناتجة من احتراق الوقود الى انواع اخرى من الطاقات مثل الطاقة الميكانيكية والكهربائية للاستفادة منها في عمل المحركات وغيرها

ويفسر علم الثرمودينمك ظواهر عديدة اهمها :

1- سبب حدوث التفاعلات الكيميائية.

2- التنبؤ بحدوث التغيرات الكيميائية والفيزيائية عندما توجد مادة او اكثر تحت ظروف معينة.

3- حدوث بعض التفاعلات تلقائيا واخرى لا تحدث ابداً بشكل تلقائي عند نفس الظروف.

4- سبب حدوث الطاقة المصاحبة للتفاعلات الكيميائية سواء في التفاعلات نفسها او في الوسط المحيط بها.

ولا يهتم علم الثرمودواينمك بعامل الزمن الذي يستغرقه حدوث التفاعلات، فهو ينبئ فقط فيما اذا كان تفاعل معين قابل للحدوث او غير قابل للحدوث، دون ان يبين سرعة حدوث هذا التغيير .

انواع الطاقه : يمكن يمكن تقسيم الطاقة بشكل عام الى قسمين رئيسين هما الطاقة الكامنة وتشمل الطاقة الكيميائية المخزونة في جميع انواع المواد وجميع انواع الوقود والطاقة الحركية طاقة جميع الاجسام المتحركة مثل الجزيئات والماء المتحرك وكذلك السيارات وغيرها .

ينص القانون الاول للثرمودواينمك على ان : [الطاقة لا تفنى ولا تستحدث من العدم ولكن يمكن تحويلها من شكلٍ الى آخر]

وحدات الطاقة ودرجة الحرارة :

وحدة الطاقة حسب النظام الدولي SI هي الجول Jole : $1\ J = 1\ Kg.m^2/S^2$

وحدة درجة الحراره هي الكلفن K : $K = °C + 273$

الطاقة الحركيه (KE) : تساوي حاصل ضرب نصف في الكتله في مربع السرعه وتقاس بالجول :

$$KE = \frac{1}{2}\ m\ .\ v^2$$

(يجب ان تكون الكتله بالكيلوغرام والسرعه بالمتر على الثانيه) .

مصطلحات ثرموداينمكية :

النظام : عبارة عن جزء معين من الكون(نهتم بدراسته) يتكون من مادة أو المواد المشتركة في حدوث تغيرات فيزيائية أو تفاعلات كيميائية محدودة داخل حدود معينة حقيقية او تخيلية .

المحيط : جزء من الكون يقع خارج حدود النظام ويحيط به .

الكون (المجموعه) : مفهوم يطلق على النظام + المحيط .

النظام المفتوح : هو النظام الذي تسمح حدوده بتبادل مادة النظام وطاقته مع المحيط .مثل وعاء مفتوح يحتوي على ماء مغلي .

النظام المغلق : هو النظام الذي تسمح حدوده بتبادل طاقة النظام وليس مادته مع المحيط .مثل وعاء مغلق يحتوي على ماءمغلي

النظام المعزول : هو النظام الذي لا تسمح حدوده بتبادل طاقة النظام و مادته مع المحيط .مثل الثرموس .

خواص النظام : هي تلك المتغيرات الفيزيائية للنظام ، التي من الممكن ملاحظتها او قياسها مثل عدد مولات المادة او المواد الموجودة في النظام و الحالة الفيزيائية للمواد مثل الحجم والضغط ودرجة الحرارة .

الحرارة Heat :

الحرارة : احد أشكال الطاقة الشائعة في حياتنا اليومية ونرمز للحرارة بالرمز q تنتقل بين جسمين ، درجة حرارتهما مختلفة .

درجة الحرارة : هي مقياس للطاقة الحرارية ووحداتها °C و K .

تتناسب الحرارة المفقودة او المكتسبة لجسم ما طردياً مع التغير في درجات الحرارة ΔT :

$q \propto \Delta T$ ⇨ $q = C \times \Delta T$: $\Delta T = T_f - T_i$

C : السعه الحراريه

T_f : درجة الحراره النهائيه ، T_i : درجة الحراره الابتدائيه

السعة الحرارية (C) Heat capacity : كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة كتلة مقدارها m غرام من اي مادة درجة مئويه واحده ووحدتها هي J/°C .

الحرارة النوعية (ς) Specific heat : كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة كتلة مقدارها **واحد** غرام من اي مادة درجة مئويه واحده ووحدتها هي J/g.°C .

وترتبط السعة الحرارية مع الحرارة النوعية ς بالعلاقة التالية : $C = ς \times m$

وعليه فأن : $q = ς \times m \times \Delta T$

تمرين (1-1) : تغيرت درجة حرارة قطعه من المغنيسيوم كتلتها 10g من 25°C الى 45 °C مع اكتساب حرارة مقدارها 205 J احسب الحرارة النوعية لقطعة المغنيسيوم ؟

الحل /

$\Delta T = T_f - T_i$ ⇨ $\Delta T = 45 - 25$ ⇨ $\Delta T = 20\ °C$

$q = ς \times m \times \Delta T$ ⇨ $205 = ς \times 10 \times 20$ ⇨ $ς = 1.03\ J/g.°C$

سؤال (1 – 10) : قطعة من النحاس كتلتها 6 g سخنت من 21°C الى 124 °C ، احسب كمية الحراره بوحدات kJ اذا علمت ان الحراره النوعيه للنحاس J/g.°C 0.39 ؟

الحل /

$\Delta T = T_f - T_i$ ⇨ $\Delta T = 124 - 21$ ⇨ $\Delta T = 103\ °C$

$q = ς \times m \times \Delta T$ ⇨ $q = 0.39 \times 6 \times 103$ ⇨ $q = 241\ J \xrightarrow{\div 1000} 0.241\ kJ$

سؤال (1 – 9) : قطعه من الفضه كتلتها 360 g وسعتها الحراريه 86 J/ °C احسب حرارتها النوعيه ؟

الحل /

$$C = ς \times m \Rightarrow 86 = ς \times 360 \Rightarrow ς = 0.24 \ J/g.°C$$

سؤال (1 – 11) : احسب كمية الحراره المنبعثه بوحدات kJ من 350 g زئبق عند تبريدها من 77 °C الى 12 °C اذا علمت ان الحراره النوعيه للزئبق 0.14 J/g.°C ؟

الحل /

$$\Delta T = T_f - T_i \Rightarrow \Delta T = 12 - 77 \Rightarrow \Delta T = -65 °C$$

$$q = ς \times m \times \Delta T \Rightarrow q = 0.14 \times 350 \times -65 \Rightarrow q = 3185 \ J \xrightarrow{\div 1000} 3.2 \ kJ$$

سؤال (1 – 12) : اذا تم رفع درجة حرارة 34 g من الايثانول من 25 °C الى 79 °C احسب كمية الحراره الممتصه بواسطة الايثانول اذا علمت ان الحراره النوعيه للايثانول 2.44 J/g.°C ؟

الحل /

$$\Delta T = T_f - T_i \Rightarrow \Delta T = 79 - 25 \Rightarrow \Delta T = 54 °C$$

$$q = ς \times m \times \Delta T \Rightarrow q = 2.44 \times 34 \times 54 \Rightarrow q = 4479.8 \ J$$

سؤال (1 – 13) : سخنت عينه من ماده مجهوله كتلتها 155 g من 25 °C الى 40 °C مما ادى الى امتصاص حراره مقدارها 5700 J احسب الحراره النوعيه لتلك الماده ؟

الحل /

$$\Delta T = T_f - T_i \Rightarrow \Delta T = 40 - 25 \Rightarrow \Delta T = 15 °C$$

$$q = ς \times m \times \Delta T \Rightarrow 5700 = ς \times 155 \times 15 \Rightarrow ς = 2.45 \ J/g.°C$$

سؤال (1 – 14) : 4.5 g من حبيبات الذهب امتصت 276 J عند تسخينها ، فاذا علمت ان الحراره الابتدائيه كانت 25 °C ، احسب درجة الحراره النهائيه التي سخنت اليها اذا علمت ان الحراره النوعيه للذهب 0.13 J/g.°C ؟

الحل /

$$q = ς \times m \times \Delta T \Rightarrow q = ς \times m \times (T_f - T_i) \Rightarrow 276 = 0.13 \times 4.5 \times (T_f - 25) \Rightarrow T_f = 496.8 °C$$

سؤال (1 – 16) : عند حدوث تفاعل كيميائي في مسعر سعته الحرارية الكلية تساوي 2.4 kJ/ °C فان درجة حرارة المسعر ترتفع بمقدار 0.12 °C ، احسب التغير في الانثالبي لذلك التفاعل بوحدات الجول ؟

الحل /

الحرارة المقاسة في المسعر الحراري q_P تساوي الى التغيير الانثالبي ΔH_r

$$2.4 \ kJ \xrightarrow{\times 1000} = 2400 \ J$$

$$\Delta H_r = q_P = C \times \Delta T \Rightarrow \Delta H_r = q_P = 2400 \times 0.12 \Rightarrow \Delta H_r = q_P = -288 \ J$$

حرارة التفاعل (التغير في الانثالبي) Enthalpy :

يسمى التغير في حرارة التفاعل عند ضغط ثابت بحرارة التفاعل او التغير في الانثالبي او بشكل ابسط بانثالبي التفاعل ويرمز له ΔH_r اي ان :

$$\Delta H_r = q_P$$

q_P : الحراره المقاسه عند ضغط ثابت

ويمكن حساب ΔH_r حسب المعادله :

$$\Delta H_r = \Delta H_{Products} - \Delta H_{Reactants}$$

عندما تكون ΔH_r قيمه موجبه فالتفاعل ماص للحراره وعندما تكون ΔH_r قيمه سالبه فالتفاعل باعث للحراره .

دالة الحالة State Function :

هي تلك الخاصية او الكمية التي تعتمد على الحالة الابتدائية (Initial state) للنظام قبل التغير ، والحالة النهائية (Final state) للنظام بعد التغير بغض النظر عن الطريق او المسار الذي تم من خلاله التغير ومن امثلتها الانثالبي والانتروبي والطاقة الحره .

اما الحرارة او الشغل فقيمها تتغير كثيرا بتغير ظروف التجربة، وبالتالي فهي لاتعتبر دوال حالة حيث انها تعتمد على المسار والخطوات التي تم من خلالها التغير . (عرف دالة المسار ؟)

لايمكن قياس القيمة المطلقة لدوال الحالة وانما يمكن قياس مقدار التغير (Δ) لهذه الدوال . على سبيل المثال، لايمكن قياس القيمة المطلقة للانثالبي : $\Delta H = \Delta H_f - \Delta H_i$

الخواص العامة للمواد :

تقسم الخواص العامة للمواد الى نوعين:

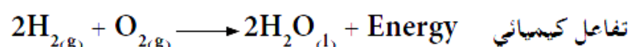
1 – الخواص الشاملة (Extensive Properties) : وهي تشمل جميع الخواص التي تعتمد على كمية المادة الموجودة في النظام مثل الكتلة والحجم والسعة الحرارية والانثالبي والانتروبي والطاقة الحرة .. الخ .

2– الخواص المركزة (Intensive Properties) : وتشمل جميع الخواص التي لاتعتمد على كمية المادة الموجودة في النظام مثل الضغط ودرجة الحرارة والكثافة والحرارة النوعية ... الخ.

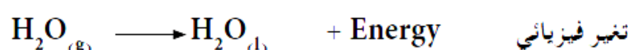
الكيمياء الحرارية Thermochemistry :

هو العلم الذي يهتم بدراسة الحرارة الممتصة والمنبعثة نتيجة التغيرات الفيزيائية والتفاعلات الكيميائية أي تهتم الكيمياء الحرارية بحساب انثالبي التفاعلات الكيميائية والتغيرات الفيزيائية .

فالتفاعل الباعث للحرارة يحول الطاقة الحرارية من النظام الى المحيط وكما هو في التفاعل الكيميائي والتغيير الفيزيائي الاتيين:

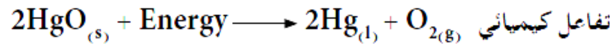


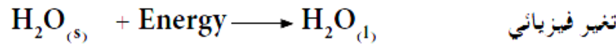
$$2H_{2(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2H_2O_{(l)} + Energy$$ تفاعل كيميائي



$$H_2O_{(g)} \longrightarrow H_2O_{(l)} + Energy$$ تغير فيزيائي

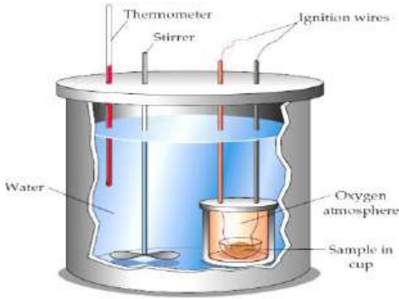
اما التفاعل الماص للحرارة ففيه يمتص النظام الطاقة الحرارية من المحيط وكما هو في التفاعل الكيميائي والتغيير الفيزيائي الاتيين:





ملاحظه : عندما تكتب الطاقه Energy في جهة المتفاعلات فالتفاعل ماص وعندما تكتب في جهة النواتج فالتفاعل باعث .

قياس انثالبي التفاعل :



يمكن قياس حرارة التفاعل المنبعثه أو المتحرره باستخدام المسعر الحراري (Calorimeter) الذي هو عباره عن : وعاء للتفاعل توضع فيه كميات معروفة من المواد المتفاعلة مغمور في كمية معينة من الماء(معروفة الكتلة)موجودة في وعاء معزول عزلاً جيداً وتحت ضغط ثابت . وبما ان الحرارة المنبعثه من التفاعل ترفع درجة حرارة الماء والمسعر لذا يمكن قياس كميتها من الزيادة الحاصله في درجة الحرارة اذا كانت السعة الحرارية للمسعر ومحتوياته معروفة .

تمرين (1- 2) : اذا تم حرق 3g من مركب الهيدرازين N_2H_4 (M=32 g/mol) في مسعر مفتوح يحتوي على 1000 g من الماء (الحراره النوعيه للماء 4.2 J/g.℃) فأن درجة الحراره ترتفع من 24.6 ℃ الى 28.2 ℃ ، احسب كمية الحراره المنبعثة نتيجة الاحتراق والانثالبي لاحتراق 1mol من الهيدرازين بوحدة kJ/mol على افتراض ان السعه الحراريه للمسعر مهمله ؟

الحل /

$\Delta T = T_f - T_i \Rightarrow \Delta T = 28.2 - 24.6 \Rightarrow \Delta T = 3.6\ ℃$

$q = \varsigma \times m \times \Delta T \Rightarrow q = 4.2 \times 1000 \times 3.6 \Rightarrow q = -15120\ J$

$n_{N_2H_2} = \frac{m}{M} \Rightarrow n_{N_2H_2} = \frac{3}{32} \Rightarrow n_{N_2H_2} = 0.094\ mol$

$\frac{-15120}{0.094} = \frac{q}{1} \Rightarrow q = -160851\ J/mol = \Delta H \xrightarrow{\div 1000} -161\ kJ/mol$

سؤال (1 – 17) : اذا تم حرق عينه كتلتها 1.5 g من حامض الخليك CH_3COOH كتلته الموليه 60 g/mol بوجود كميه وافيه من الاوكسجين وكان المسعر يحتوي على 750 g من الماء (حرارته النوعيه 4.2 J/g.℃) اذا ارتفعت درجة حرارة المسعر ومحتوياته من 24 ℃ الى 28 ℃ احسب كمية الحراره التي يمكن ان تنبعث نتيجة احتراق مول واحد من الحامض ، على فرض ان السعه الحراريه للمسعر مهمله ؟

الحل /

$\Delta T = T_f - T_i \Rightarrow \Delta T = 28 - 24 \Rightarrow \Delta T = 4\ ℃$

$q = \varsigma \times m \times \Delta T \Rightarrow q = 4.2 \times 750 \times 4 \Rightarrow q = -12600\ J$

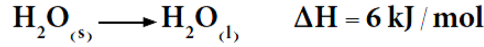
$n_{CH_3COOH} = \frac{m}{M} \Rightarrow n_{CH_3COOH} = \frac{1.5}{60} \Rightarrow n_{CH_3COOH} = 0.025\ mol$

$\frac{-12600}{0.025} = \frac{q}{1} \Rightarrow q = \Delta H = -504000\ J/mol$

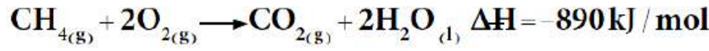
المعادلة الكيميائية الحرارية :

هي معادله كيميائيه موزونه تعبر عن تفاعل كيميائي او تغير فيزيائي بدلالة الرموز والارقام وتبين مايلي :

① قيمة واشارة التغير في الانثالبي المصاحبة (ΔH) للتفاعل الكيميائي او التغير الفيزيائي اي ان تكون ذات اشارة سالبة (التفاعل باعث) او موجبة (التفاعل ماص) :

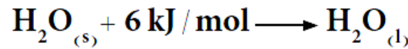


$$H_2O_{(s)} \longrightarrow H_2O_{(l)} \quad \Delta H = 6\ kJ/mol$$

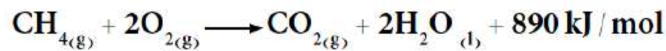


$$CH_{4(g)} + 2O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} + 2H_2O_{(l)} \quad \Delta H = -890\ kJ/mol$$

ويمكن تضمين الحرارة الممتصة أو المنبعثه في المعادلة الحرارية نفسها بوضعها مع المواد المتفاعلة أو مع المواد الناتجه وعلى الشكل الاتي:



$$H_2O_{(s)} + 6\ kJ/mol \longrightarrow H_2O_{(l)}$$



$$CH_{4(g)} + 2O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} + 2H_2O_{(l)} + 890\ kJ/mol$$

② يجب ذكر الحالة الفيزيائية للمواد الداخلة في التفاعل والناتجة منه وتستخدم لهذا الغرض عادة حروف هي s , l , g , aq كما في المعادلات المذكوره اعلاه حيث ان : s (sold) صلب ، l (liquid) سائل ، g (gas) غاز ، aq (aqueous) محلول مائي

③ اذا تم عكس العمليه (تفاعل كيميائي او تغير فيزيائي) فاشارة انثالبي التفاعل تتغير مع بقاء قيمتها :



$$H_2O_{(s)} \longrightarrow H_2O_{(l)} \quad \Delta H = 6\ kJ/mol$$

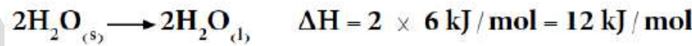


$$H_2O_{(l)} \longrightarrow H_2O_{(s)} \quad \Delta H = -6\ kJ/mol$$

④ عند ضرب أو قسمة طرفي المعادلة بمعامل عددي معين يجب ان تجري نفس العملية على قيمة الانثالبي :



$$H_2O_{(s)} \longrightarrow H_2O_{(l)} \quad \Delta H = 6\ kJ/mol$$



$$2H_2O_{(s)} \longrightarrow 2H_2O_{(l)} \quad \Delta H = 2 \times 6\ kJ/mol = 12\ kJ/mol$$

أنواع الانثالبيات القياسية :

1) انثالبي التفاعل القياسية (ΔHr°) :

هي مقدار التغير في حرارة التفاعل نتيجة التفاعلات الكيميائية والتغيرات الفيزيائية والمقاسه عند الظروف القياسيه STP (1 atm , 25 °C or 298 K) ، ويقاس بوحدة kJ/mol

2) انثالبي التكوين القياسية (ΔHf°) :

هو كمية الحرارة اللازمة (الممتصه أو المنبعثة) لتكوين مول واحد من اي مركب من عناصره الاساسية المتواجدة بأثبت صورها في الظروف القياسية ، ويقاس بوحدة kJ/mol .

(من أعجب برأيه ضل ومن استغنى بعقله زل)

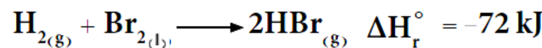
ملاحظات :

① العناصر الاساسيه (الحره) بأثبت صورها هي حالتها القياسية المتواجد عليها عند الظروف القياسية فالهيدروجين تكون حالته الغازية هي الصورة الاثبت والزئبق حالته السائله والمغنسيوم حالته الصلبه .

② لبعض العناصر اكثر من صورة في الظروف القياسية وعندها سوف نعتمد الاكثر ثباتاً مثل كاربون (C) الكرافيت اثبت من كاربون الماس والكبريت المعيني (S) اثبت من الكبريت الموشوري والفسفور الاحمر (P_4) اثبت من الفسفور الابيض .

③ دائما ماتظهر كسور في المعادلة الحرارية ، ويعود سبب ذلك لكتابة المعادلة الكيميائية التي تمثل تكوين مول واحد من المركب المراد تكوينه .لذا نلجأ لتغيير عدد مولات المواد المتفاعلة بما يتلائم وتكوين مول واحد من الماده الناتجه .

④ كل معادلة حرارية تحقق شروط انثالبي التكوين لابد وأن تحقق شروط انثالبي التفاعل القياسية .لكن ليس بالضروره ان كل معادلة تحقق شروط انثالبي التفاعل يمكن ان تحقق شروط انثالبي التكوين القياسية فمثلاً التفاعل :



$$H_{2(g)} + Br_{2(l)} \longrightarrow 2HBr_{(g)} \quad \Delta H_r^\circ = -72\ kJ$$

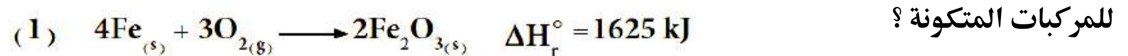
انثالبي التفاعل القياسي كما هو مذكور kJ 72- وللحصول على انثالبي التكوين القياسيه يجب قسمة المعادله على 2 حتى تمثل تكوين مول واحد :

$$\Delta H_f^\circ(HBr) = \frac{1}{2}\ \Delta H_r^\circ = \frac{-72}{2}\ kJ/mol = -36\ kJ/mol$$

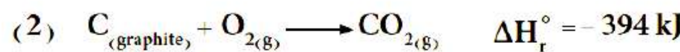
⑤ كل انثالبي تكوين يساوي انثالبي التفاعل ، ولكن ليس كل انثالبي تفاعل هو انثالبي تكوين .

$\Delta Hr^\circ = \Delta H_f^\circ \times n$ (عدد مولات المادة المتكونة) ⇨ $\Delta H_f^\circ = \frac{\Delta Hr^\circ}{n}$

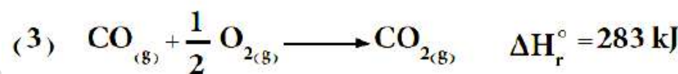
مثال (1 – 4) : اي من التفاعلات التالية تساوي قيمة انثالبي التفاعل القياسية ΔHr° لها الى قيمة انثالبي التكوين القياسية ΔH_f° للمركبات المتكونة ؟



$$(1)\quad 4Fe_{(s)} + 3O_{2(g)} \longrightarrow 2Fe_2O_{3(s)} \quad \Delta H_r^\circ = 1625\ kJ$$



$$(2)\quad C_{(graphite)} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} \quad \Delta H_r^\circ = -394\ kJ$$



$$(3)\quad CO_{(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} \quad \Delta H_r^\circ = 283\ kJ$$

الحل /

① لا تساوي انثالبي التفاعل القياسية له الى انثالبي التكوين القياسية لان الناتج 2 مول

② تساوي ΔHr° له الى ΔH_f° لانه يحقق الشرطين بتكوين مول واحد ومن عناصره الاساسيه باثبت صورها

③ لا تساوي ΔHr° له الى ΔH_f° لان أحد المواد المتفاعلة ليست عناصر اساسية ⇦ CO .

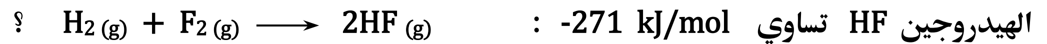
تمرين (1- 3) : اذاعلمت ان حرارة التكوين القياسيه ΔH_f° لحامض الكبريتيك H_2SO_4 تساوي 811- kJ/mol اكتب المعادله الكيميائيه الحراريه للتفاعل بحيث تكون ΔHr° مساويه الى ΔH_f° ؟

الحل /



$$H_{2\,(g)} + S_{(rhombic)} + 2O_{2\,(g)} \longrightarrow H_2SO_4 \qquad \Delta H_f^\circ = -811\ kJ/mol$$

تمرين (1- 4) : احسب انثالبي التفاعل القياسية $\Delta Hr°$ للتفاعل التالي اذا علمت ان انثالبي التكوين القياسية $\Delta H_f°$ لفلوريد



الهيدروجين HF تساوي -271 kJ/mol : $H_{2(g)} + F_{2(g)} \longrightarrow 2HF_{(g)}$ ؟

الحل /

بما ان انثالبي التكوين القياسيه (الحراره المنبعثه من تكوين مول واحد من HF) تساوي -271 kJ /mol والمعادله اعلاه تشتمل على تكوين 2 مول من HF لذلك يجب ضرب قيمة انثالبي التكوين القياسيه × 2 للحصول على انثالبي التفاعل القياسي اعلاه :

$$\Delta Hr° = n \times \Delta H_f° \quad \Rightarrow \quad \Delta Hr° = 2 \times -271 \quad \Rightarrow \quad \Delta Hr° = -542 \ \text{kJ}$$

تمرين (1- 5) : احسب انثالبي التفاعل القياسي للتفاعل الاتي : $2Al_2O_{3(S)} \longleftarrow 4Al_{(S)} + 3O_{2(g)}$ اذا علمت حرارة التكوين القياسيه لاوكسيد الالمنيوم تساوي -1670 kJ/mol ؟

الحل /

بما ان انثالبي التكوين القياسيه (الحراره المنبعثه من تكوين مول واحد من Al_2O_3) تساوي -1670 kJ /mol والمعادله اعلاه تشتمل على تكوين 2 مول من Al_2O_3 لذلك يجب ضرب قيمة انثالبي التكوين القياسيه × 2 للحصول على انثالبي التفاعل القياسي اعلاه :

$$\Delta Hr° = n \times \Delta H_f° \quad \Rightarrow \quad \Delta Hr° = 2 \times -1670 \quad \Rightarrow \quad \Delta Hr° = -3340 \ \text{kJ}$$

3) انثالبي الاحتراق القياسية $\Delta HC°$:

هو كمية الحراره المنبعثه نتيجة حرق مول واحد من اي ماده حرقا تاماً مع الاوكسجين عند الظروف القياسيه (1 atm , 25 °C) وتقاس بوحدة kJ/mol .

ملاحظات :

① تشمل تفاعلات الاحتراق تفاعل المواد مع الاوكسجين حرقاً تاماً بوجود وفرة من الاوكسجين .

② حرق العناصر مع الاوكسجين يؤدي الى تكوين اكاسيدها .

③ حرق المواد العضويه مع الاوكسجين ينتج H_2O و CO_2 و طاقه .

④ جميع تفاعلات الاحتراق باعثه للحراره .

⑤ الشرط الاساسي لتساوي $\Delta Hr°$ مع $\Delta H_C°$ هو حرق مول واحد من الماده مع الاوكسجين :

$$\Delta Hr° = \Delta H_C° \times n \ (\text{عدد مولات المادة المحترقة})$$

⑥ من المهم جدا موازنة معادلة الاحتراق ولموازنة معادلة الاحتراق نبدأ بموازنة C ثم H ثم O وحسب مايلي :

المعادلة العامة الموزونة لأحتراق المواد العضوية :



$$C_xH_yO + wO_2 \rightarrow xCO_2 + \frac{y}{2}H_2O + Energy$$

w : [عدد ذرات O في النواتج – عدد ذرات O في المركب العضوي (أن وجدت)] ÷ 2

تمرين (1- 6) : اكتب معادلة تفاعل احتراق غاز البروبان (C_3H_8) اذاعلمت ان : $\Delta H_C°(C_3H_8) = -2219$ kJ/mol ؟

الحل /



$$C_3H_8 + 5O_2 \longrightarrow 3CO_2 + 4H_2O \qquad \Delta H_C°(C_3H_8) = -2219 \ \text{kJ/mol}$$

سؤال (1 – 20) : احسب التغيير في انثالي التكوين القياسية لمركب Al_2O_3 والتغير في انثالبي الاحتراق القياسيه للالمنيوم للتفاعل :



الحل /

التغير في انثالبي التكوين القياسيه لاي ماده من عناصرها الاساسيه باثبت صورها يجب ان يكون لمول واحد والمعادله اعلاه هي لتكوين مولين من اوكسيد الالمنيوم لذا يجب قسمة المعادله على 2 :

$$\Delta H_f° \,(Al_2O_3) = \frac{\Delta Hr°}{n} \Rightarrow \frac{-3340}{2} \Rightarrow -1670 \text{ kJ}$$

التغير في انثالبي الاحتراق لاي ماده يجب ان يكون لمول واحد فقط والمعادله اعلاه هي لاحتراق 4 mol من الالمنيوم لذا يجب قسمة المعادله على 4 :

$$\Delta H_c° \,(Al) = \frac{\Delta Hr°}{n} \Rightarrow \frac{-3340}{4} \Rightarrow -835 \text{ kJ}$$

انثالبي التغيرات الفيزيائيه :

توجد الماده بثلاث اطوار هي الحاله السائله والحاله الصلبه والحاله الغازيه ، والتغير الفيزيائي هو عملية تحول الماده من طور الى آخر مع بقاء خواصها وتركيبها الكيميائي .

انثالبي التبخر ΔH_{vap} : كمية الحراره الممتصه عند تبخر مول واحد من الماده النقيه وهو يساوي انثالبي التكاثف بعكس الاشاره

انثالبي التكاثف ΔH_{cond} : كمية الحراره المنبعثه عند تكاثف مول واحد من الماده النقيه وهو يساوي انثالبي التبخر بعكس الاشاره :

$$\Delta H_{vap} = -\Delta H_{cond}$$

انثالبي الانصهار ΔH_{fus} : كمية الحراره الممتصه عند انصهار مول واحد من الماده النقيه وهو يساوي انثالبي الانجماد بعكس الاشاره .

انثالبي الانجماد ΔH_{crest} : كمية الحراره المنبعثه عند انجماد مول واحد من الماده النقيه وهو يساوي انثالبي الانصهار بعكس الاشاره :

$$\Delta H_{fus} = -\Delta H_{crest}$$

تمرين (1- 7) : اذا علمت ان انثالبي الانصهار لحامض الخليك الثلجي CH_3COOH يساوي 5.11 kJ/mol احسب انثالبي الانجماد لهذا الحامض ؟

الحل /

$$\Delta H_{fus} = -\Delta H_{crest} \Rightarrow \Delta H_{crest} = -5.11 \text{ kJ/mol}$$

طرائق حساب انثالبي التفاعل القياسية :

اولا : طريقة استخدام قانون هيس :

هنالك العديد من المركبات الكيميائية لا يمكن تصنيعها بشكل مباشر من عناصرها وذلك لاسباب عديدة منها ان التفاعل قد يسير ببطء شديد او تكون مركبات جانبية غير مرغوبة .لذا يتم اللجوء الى قياس انثالبي التفاعل بطريقه غير مباشره .

قانون هيس : ((عند تحويل المتفاعلات الى نواتج فان التغير في انثالبي التفاعل هو نفسه سواء تم التفاعل في خطوة واحدة او في سلسلة من الخطوات)) .

حيث يتم تجزئة التفاعل الرئيسي الى تفاعلات ثانويه يمكن حساب انثالبي التفاعل لها ومن ثم بالجمع الجبري لهذه التفاعلات الثانويه بعد تعديلها (أي ضربها أو قسمتها على عدد معين أو عكسها) بما يتلائم والحصول على نفس معادلة التفاعل الرئيسي تماماً .

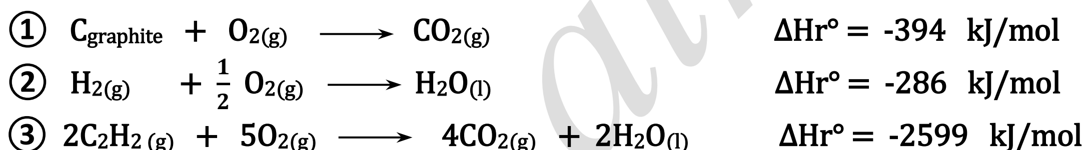
تذكير ☝ :

1- عند ضرب أو قسمة المعادله على عدد معين يستخدم نفس الاجراء على قيمة $\Delta Hr°$

2- عند قلب (عكس) معادلة التفاعل تقلب اشارة $\Delta Hr°$.

تمرين (1- 8) : احسب انثالبي التكوين القياسيه للاستلين $C_2H_{2\,(g)}$ من عناصره الاساسيه : $2C_{graphite} + H_2 \longrightarrow C_2H_{2\,(g)}$

اذا اعطيت المعادلات الحراريه الاتيه :



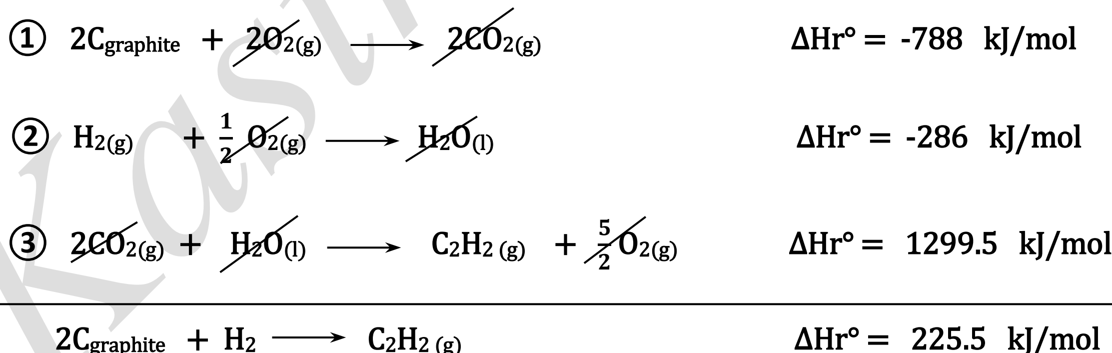
① $C_{graphite} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)}$ $\Delta Hr° = -394$ kJ/mol

② $H_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \longrightarrow H_2O_{(l)}$ $\Delta Hr° = -286$ kJ/mol

③ $2C_2H_{2\,(g)} + 5O_{2(g)} \longrightarrow 4CO_{2(g)} + 2H_2O_{(l)}$ $\Delta Hr° = -2599$ kJ/mol

الحل /

تضرب المعادله ① ×2 & تبقى المعادلة ② كما هي & تقلب المعادله ③ وتقسم على 2 :



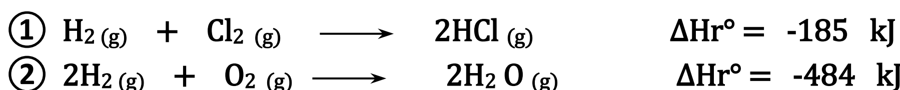
① $2C_{graphite} + 2O_{2(g)} \longrightarrow 2CO_{2(g)}$ $\Delta Hr° = -788$ kJ/mol

② $H_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \longrightarrow H_2O_{(l)}$ $\Delta Hr° = -286$ kJ/mol

③ $2CO_{2(g)} + H_2O_{(l)} \longrightarrow C_2H_{2\,(g)} + \frac{5}{2}O_{2(g)}$ $\Delta Hr° = 1299.5$ kJ/mol

$2C_{graphite} + H_2 \longrightarrow C_2H_{2\,(g)}$ $\Delta Hr° = 225.5$ kJ/mol

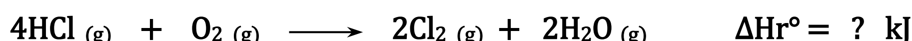
سؤال (1 – 21) : اكتب نص قانون هيس وفسر فائدته في الكيمياء الحرارية ، ثم من المعادلات الحرارية الآتية عند STP :



① $H_{2\,(g)} + Cl_{2\,(g)} \longrightarrow 2HCl_{(g)}$ $\Delta Hr° = -185$ kJ

② $2H_{2\,(g)} + O_{2\,(g)} \longrightarrow 2H_2O_{(g)}$ $\Delta Hr° = -484$ kJ

احسب $\Delta Hr°$ للتفاعل الاتي :



$4HCl_{(g)} + O_{2\,(g)} \longrightarrow 2Cl_{2\,(g)} + 2H_2O_{(g)}$ $\Delta Hr° = ?$ kJ

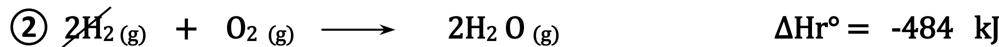
الحل /

ينص قانون هيس : ((عند تحويل المتفاعلات الى نواتج فان التغير في انثالبي التفاعل هو نفسه سواء تم التفاعل في خطوة واحدة او في سلسلة من الخطوات)) ، ان فائدة قانون هيس تكمن في امكانية قياس انثالبي التفاعلات التي لايمكن قياسها بشكل مباشر لكون حدوثها غير ممكن لبطئها او لتكون نواتج جانبية.

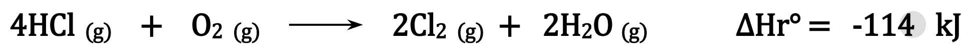
تقلب المعادله ① وتضرب×2 & تبقى المعادلة ② كماهي :



① $4HCl_{(g)} \longrightarrow 2H_{2(g)} + 2Cl_{2(g)}$ $\Delta Hr^\circ = +370$ kJ

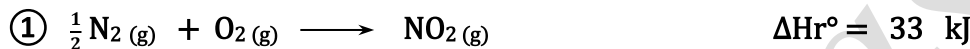


② $2H_{2(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2H_2O_{(g)}$ $\Delta Hr^\circ = -484$ kJ

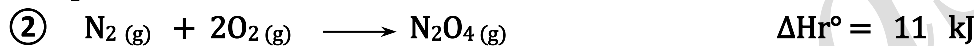


$4HCl_{(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2Cl_{2(g)} + 2H_2O_{(g)}$ $\Delta Hr^\circ = -114$ kJ

سؤال (1 – 22) : اذا اعطيت المعادلات الحراريه الاتيه عند 25 °C وضغط 1 atm :



① $\frac{1}{2}N_{2(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow NO_{2(g)}$ $\Delta Hr^\circ = 33$ kJ

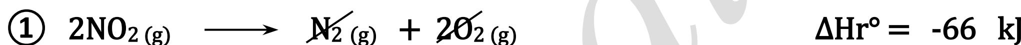


② $N_{2(g)} + 2O_{2(g)} \longrightarrow N_2O_{4(g)}$ $\Delta Hr^\circ = 11$ kJ

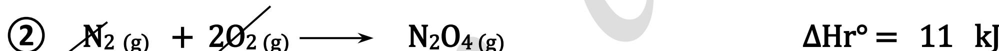
احسب ΔHr° للتفاعل الاتي : $2NO_{2(g)} \longrightarrow N_2O_{4(g)}$ ؟

الحل /

تقلب المعادله ① وتضرب×2 & تبقى المعادلة ② كماهي :



① $2NO_{2(g)} \longrightarrow N_{2(g)} + 2O_{2(g)}$ $\Delta Hr^\circ = -66$ kJ

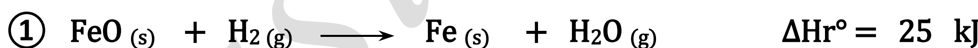


② $N_{2(g)} + 2O_{2(g)} \longrightarrow N_2O_{4(g)}$ $\Delta Hr^\circ = 11$ kJ

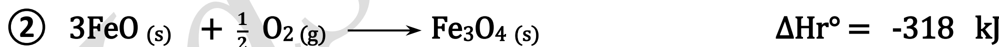


$2NO_{2(g)} \longrightarrow N_2O_{4(g)}$ $\Delta Hr^\circ = -55$ kJ

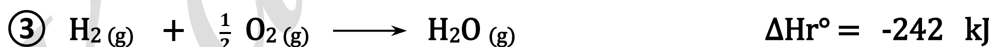
سؤال (1 – 23) : اذا كان لديك المعادلات الحراريه الاتيه عند 25 °C وضغط 1 atm :



① $FeO_{(s)} + H_{2(g)} \longrightarrow Fe_{(s)} + H_2O_{(g)}$ $\Delta Hr^\circ = 25$ kJ



② $3FeO_{(s)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \longrightarrow Fe_3O_{4(s)}$ $\Delta Hr^\circ = -318$ kJ

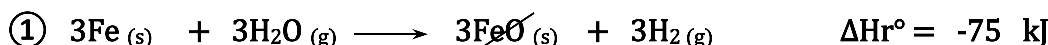


③ $H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \longrightarrow H_2O_{(g)}$ $\Delta Hr^\circ = -242$ kJ

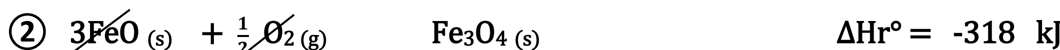
احسب ΔHr° للتفاعل الاتي : $3Fe_{(s)} + 4H_2O_{(g)} \longrightarrow Fe_3O_{4(s)} + 4H_{2(g)}$ ؟

الحل /

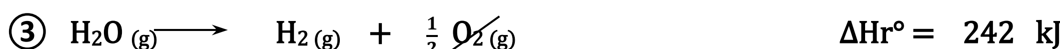
تقلب المعادله ① وتضرب×3 & تبقى المعادلة ② كما هي & تقلب المعادله ③ :



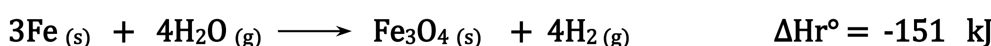
① $3Fe_{(s)} + 3H_2O_{(g)} \longrightarrow 3FeO_{(s)} + 3H_{2(g)}$ $\Delta Hr^\circ = -75$ kJ



② $3FeO_{(s)} + \frac{1}{2}O_{2(g)}$ $Fe_3O_{4(s)}$ $\Delta Hr^\circ = -318$ kJ



③ $H_2O_{(g)} \longrightarrow H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)}$ $\Delta Hr^\circ = 242$ kJ



$3Fe_{(s)} + 4H_2O_{(g)} \longrightarrow Fe_3O_{4(s)} + 4H_{2(g)}$ $\Delta Hr^\circ = -151$ kJ

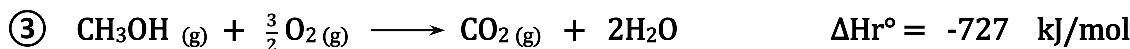
سؤال (1 – 35) : اذا علمت ان انثالبي احتراق كل من غاز CO , H_2 , CH_3OH بوحدات kJ/mol هي على التوالي : (284– ، 286– ، 727–) احسب $\Delta Hr°$ باستخدام قانون هيس للتفاعل الاتي : $CO + 2H_2 \longrightarrow CH_3OH$ ؟

الحل /

نكتب معادلات الاحتراق :


① $CO_{(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)}$ $\Delta Hr° = -284$ kJ/mol

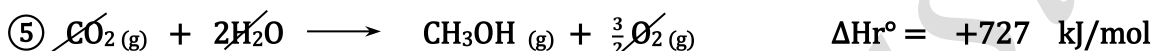

② $H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \longrightarrow H_2O_{(g)}$ $\Delta Hr° = -286$ kJ/mol


③ $CH_3OH_{(g)} + \frac{3}{2}O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} + 2H_2O$ $\Delta Hr° = -727$ kJ/mol

تبقى المعادلة ① كما هي & تضرب المعادلة ② ×2 & تقلب المعادلة ③ :


① $CO_{(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)}$ $\Delta Hr° = -284$ kJ/mol


④ $2H_{2(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2H_2O_{(g)}$ $\Delta Hr° = -572$ kJ/mol


⑤ $CO_{2(g)} + 2H_2O \longrightarrow CH_3OH_{(g)} + \frac{3}{2}O_{2(g)}$ $\Delta Hr° = +727$ kJ/mol


$CO + 2H_2 \longrightarrow CH_3OH$ $\Delta Hr° = -129$ kJ/mol

ثانيا : طريقة استخدام قيم انثالبي التكوين القياسية :

يمكن ايجاد انثالبي التفاعل القياسيه عند توفر قيم انثالبي التكوين القياسيه للعناصر أو المركبات الداخله في التفاعل وكمايلي :

$$\Delta Hr° = \sum n\,\Delta Hf°_{(products)} - \sum n\,\Delta Hf°_{(reactants)}$$

ملاحظات :

1- n : عدد مولات المواد المتفاعله أو الناتجة

2– انثالبي التكوين القياسي للعنصر الحر بأثبت صوره يساوي صفر ⇦ لماذا ؟

3– مصطلح اثبت صوره يعني حالته التي يتواجد عليها العنصر عند STP

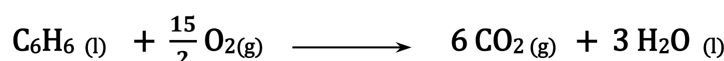
4– غالباً ماتعطى معادلة التفاعل في السؤال بشكل موزون والا يجب موازنتها

5– حرارة التكوين = حرارة التفكك بعكس الاشاره

تمرين (1 - 9) : يحترق البنزين C_6H_6 في الهواء ليعطي ثاني اوكسيد الكربون الغاز والماء السائل احسب $\Delta Hr°$ لهذا التفاعل اذا علمت :

$\Delta Hf°(C_6H_{6(l)}) = 49$ kJ/mol , $\Delta Hf°(CO_{2(g)}) = -394$ kJ/mol , $\Delta Hf°(H_2O_{(l)}) = -286$ kJ/mol

الحل / نكتب معادلة الاحتراق :


$C_6H_{6(l)} + \frac{15}{2}O_{2(g)} \longrightarrow 6CO_{2(g)} + 3H_2O_{(l)}$

$$\Delta Hr° = \sum n\,\Delta Hf°_{(products)} - \sum n\,\Delta Hf°_{(reactants)}$$

$$\Delta Hr° = \sum 6\times \Delta Hf°(CO_{2(g)}) + 3\times \Delta Hf°(H_2O_{(l)}) - \sum \Delta Hf°(C_6H_{6(l)}) + \frac{15}{2}\times \Delta Hf°(O_{2(g)})$$

$$\Delta Hr^\circ = [\ 6\times(-394)\ +\ 3\times(-286)\ ]\ -\ [\ (+49)\ +\ (\tfrac{15}{2}\times 0\ )\ ]$$

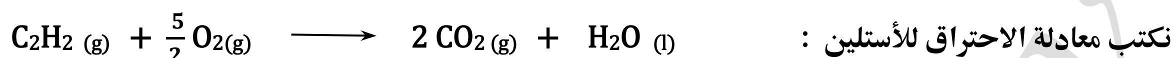
$$\Delta Hr^\circ = -3271 \quad kJ/mol$$

سؤال (1 – 19) : في مسعر حراري وضع 2.6 g من الاستلين C_2H_2 (M=26 g/mol) فوجد ان كمية الحراره المنبعثه من الاحتراق تساوي 130 kJ ، احسب انثالبية التكوين القياسيه للاستلين اذا علمت ان :

$$\Delta H_f^\circ\ (\ CO_{2\ (g)}\ ) = -393.5\ \ kJ/mol \quad , \quad \Delta H_f^\circ\ (\ H_2O_{\ (l)}\ ) = -286\ \ kJ/mol$$

الحل /

نكتب معادلة الاحتراق للأستلين :



$$C_2H_{2\ (g)}\ +\ \tfrac{5}{2}O_{2(g)} \longrightarrow 2\ CO_{2\ (g)}\ +\ H_2O_{\ (l)}$$

$$n_{\ (C_2H_2)} = \frac{m}{M} \ \Rightarrow \ n_{\ (C_2H_2)} = \frac{2.6}{26} \ \Rightarrow \ n_{\ (C_2H_2)} = 0.1\ mol$$

$$\frac{0.1}{-130} = \frac{1}{\Delta Hr^\circ} \ \Rightarrow \ \Delta Hr^\circ = -1300 \quad kJ/mol$$

$$\Delta Hr^\circ = \sum n\,\Delta Hf^\circ_{\ (products)} \ - \ \sum n\,\Delta Hf^\circ_{\ (reactants)}$$

$$\Delta Hr^\circ = \sum 2\times\ \Delta H_f^\circ\ (\ CO_{2\ (g)}\ +\ \Delta H_f^\circ\ (\ H_2O_{\ (l)}\ )\ -\ \sum \Delta H_f^\circ\ (\ C_2H_{2\ (g)}\ )\ +\ \tfrac{5}{2}\times \Delta H_f^\circ\ (\ O_{2\ (g)}\ )$$

$$-1300 \ = [\ 2\times(-393.5)\ +\ (-286)\ ]\ -\ [\ \Delta H_f^\circ\ (\ C_2H_{2\ (g)}\ )\ +\ (\tfrac{5}{2}\times 0\ )\ ]$$

$$\Delta H_f^\circ\ (\ C_2H_{2\ (g)}\ ) = 227 \quad kJ/mol$$

سؤال (1 – 25) : احسب ΔHr° للتفاعل الآتي عند درجة حراره 25 °C وضغط 1 atm :



$$2NH_{3\ (g)}\ +\ 3O_{2\ (g)}\ +2CH_{4\ (g)} \longrightarrow 2HCN_{\ (g)}\ +\ 6H_2O_{\ (g)}$$

اذا اعطيت المعلومات الاتيه :

$$\Delta H_f^\circ\ (\ NH_{3(g)}\ ) = -46\ \ kJ/mol \quad , \quad \Delta H_f^\circ\ (\ CH_{4\ (g)}\ ) = -75\ \ kJ/mol$$

$$\Delta H_f^\circ\ (\ HCN_{(g)}\ ) = 135\ \ kJ/mol \quad , \quad \Delta H_f^\circ\ (\ H_2O_{\ (g)}\ ) = -242\ \ kJ/mol$$

الحل /

$$\Delta Hr^\circ = \sum n\,\Delta Hf^\circ_{\ (products)} \ - \ \sum n\,\Delta Hf^\circ_{\ (reactants)}$$

$$\Delta Hr^\circ = \sum 2\times\ \Delta H_f^\circ\ (\ HCN_{\ (g)}\ )+\ 6\times\Delta H_f^\circ\ (\ H_2O_{\ (g)}\ ) -$$

$$\sum 2\times\Delta H_f^\circ\ (\ NH_{3\ (g)}\ ) + 3\times\ \Delta H_f^\circ\ (O_{2\ (g)}\ ) +\ \ 2\times\Delta H_f^\circ\ (CH_{4\ (g)}\ )$$

$$\Delta Hr^\circ = [\ 2\times(135)\ +\ 6\times(-242)\ ]\ -\ [\ 2\times(-46)\ +\ (\ 3\times 0\ )\ +\ 2\times(-75)]$$

$$\Delta Hr^\circ = -940 \quad kJ/mol$$

سؤال (1 – 26) : احسب انثالبي التكوين القياسيه للمركب $HPO_{3\ (s)}$ اذا اعطيت المعلومات الاتيه :



$$P_4O_{10\ (s)}\ +\ 4HNO_{3\ (l)} \longrightarrow 4HPO_{3\ (s)}\ +\ 2N_2O_{5\ (g)} \qquad \Delta Hr^\circ = -180\ \ kJ/mol$$

$$\Delta H_f^\circ\ (\ P_4O_{10\ (g)}\ ) = -2948\ \ kJ/mol \quad , \quad \Delta H_f^\circ\ (\ HNO_{3\ (g)}\ ) = -174\ \ kJ/mol$$

$$\Delta H_f^\circ\ (\ N_2O_{5\ (g)}\ ) = -43\ \ kJ/mol$$

الحل /

$$\Delta Hr^\circ = \sum n\,\Delta Hf^\circ_{(products)} - \sum n\,\Delta Hf^\circ_{(reactants)}$$

$$\Delta Hr^\circ = \sum 4\times \Delta H_f^\circ(HPO_{3\,(S)}) + 2\times\Delta H_f^\circ(N_2O_{5\,(g)}) - \sum \Delta H_f^\circ(P_4O_{10\,(g)}) + 4\times\Delta H_f^\circ(HNO_{3\,(g)})$$

$$-180 = [\,4\times \Delta H_f^\circ(HPO_{3\,(g)}) + 2\times(-43)\,] - [\,(-2948) + (4\times(-174))\,]$$

$$\Rightarrow \quad \Delta H_f^\circ(HPO_{3\,(s)}) = -943.5 \text{ kJ/mol}$$

العمليات التلقائية :

تعرف العملية التلقائية بانها عملية فيزيائية او كيميائية يمكن ان تحدث من تلقاء نفسها عند ظروف معينة دون تأثير من اي عامل خارجي ، مثل : سقوط الماء من اعلى الشلال ، انتقال الحرارة من الجسم الحار الى الجسم البارد ، انجماد الماء النقي تلقائياً تحت الصفر المئوي ، صدأ الحديد ، تفاعل قطعة الصوديوم مع الماء بشده ، تمدد الغاز تلقائياً في الاناء المفرغ من الهواء .

س / ماهو السبب الذي يجعل بعض العمليات تحدث تلقائياً ؟

ج / لانها تؤدي الى انخفاض في طاقة النظام الكلية(طاقة اقل تعني اكثر استقراراً)، أي ان الطاقة النهائية اقل من الطاقة الابتدائية للنظام . ولوحظ ان اغلب التفاعلات التي يرافقها انخفاض في الطاقة اي الانثالبي (التفاعلات الباعثة للحرارة) تحدث تلقائياً عند الظروف القياسية .

س / هل ان هذا الافتراض يقودنا للقول ان اي تفاعل تلقائي يجب ان يكون باعثاً للحرارة ؟

ج / لايمكن تعميم هذا الافتراض وذلك لسبب بسيط جداً هو ان هنالك بعض التغيرات الفيزيائية والكيميائية تكون ماصة للحرارة وتحدث تلقائياً، مثل : ذوبان كلوريد الامونيوم في الماء ، وتفكك اوكسيد الزئبق ، وانصهار الجليد وتبخر الماء في درجة حرارة الغرفة . وعليه : لايمكننا التنبؤ بتلقائية التفاعل سواء كان باعثاً او ماصاً للحرارة .لذلك تم اللجوء الى دالة ثرموداينمكية جديدة تسمى بالانتروبي.

سؤال (1 – 28) : ماذا نعني بالعملية التلقائية .وضح ذلك ثم اعط مثالين لكل من العمليات التلقائية وغير التلقائية ؟

الحل /

العملية التلقائية : اي عملية فيزيائية او كيميائية يمكن ان تحدث من تلقاء نفسها عند ظروف معينة دون تأثير من اي عامل خارجي ومن امثلة العمليات التلقائية سقوط الماء من اعلى الشلال وذوبان قطعة السكر وعكس تلك العمليات اي صعود الماء الى اعلى الشلال وتجمع السكر الى شكله الابتدائي هي عمليات غير تلقائية.

سؤال : اي من العمليات الآتية تلقائية وايها غير تلقائية :

أ)ذوبان ملح الطعام في الماء. ب)تسلق قمة إيفرست. ج)انتشار رائحة العطر في الغرفة بعد رفع غطاء قنينة العطر.

د)فصل الهيليوم والنيون من مزيج من الغازات .

الحل /

أ)عملية تلقائية ب)عملية غير تلقائية ج)عملية تلقائية د)عملية غير تلقائية

الانتروبي Entropy (S) :

دالة حاله ثرموديناميكيه تعتبر مقياس للعشوائيه أو لانتظام النظام وهي تتناسب طردياً معه ولايمكن قياس القيمه المطلقه لها وانما يمكن قياس مقدار التغير الحاصل فيها : $\Delta S_r = S_f - S_i$; f : نهائي ، i : ابتدائي ، وتقاس بوحدة J/K.mol

فاذا كانت قيمة ΔS_r مقدار موجب فهذا يعني زياده في العشوائيه ، واذا كانت قيمة ΔS_r مقدار سالب فهذا يعني نقصان في العشوائيه ، وعليه يمكن القول ان جميع التفاعلات الكيميائيه والتغيرات الفيزيائيه التي تجري بشكل تلقائي يرافقها دائماً زياده في الانتروبي (العشوائيه)

علل / تؤدي عملية الانصهار الى زياده في الانتروبي ؟

ج / لان الذرات او الجزيئات عند الانصهار تبدأ بالحركة خارج الشبكة البلورية بعد ان كانت محصورة في مواقع ثابتة مما يزيد من عشوائيتها

علل / تؤدي عملية التبخر الى زيادة في الانتروبي ؟

ج / تكون الذرات او الجزيئات في الحالة السائلة في حالة تجاذب قوي ومنتظمة بنظام هيكلي وعند التبخر فانها تتحرك خارج النظام الهيكلي للماء مما يزيد من عشوايتها لذا يحدث انتقال من الانتظام الى اللاانتظام يصاحبه زيادة في الانتروبي .

علل / الانتروبي في عملية التبخر اكبر من تلك التي في عملية الانصهار ؟

ج / لان الذرات او الجزيئات في الطور الغازي تنتشر بشكل عشوائي اكبر لملئ فراغات جميع الحيز الذي تتواجد فيه .

علل / تؤدي العمليات التي تجري في المحلول دائما الى زيادة في الانتروبي ؟

ج / عند ذوبان المادة الصلبة في الماء ينكسر النظام الهيكلي المنتظم لها وكذلك جزء من النظام الهيكلي للمذيب (الماء) وعليه سيكون للمحلول لا انتظام اكثر مما للمذيب النقي والمذاب النقي معا .

علل / يؤدي التسخين الى زيادة الانتروبي ؟

ج / لانه يؤدي الى : 1 – زيادة الحركات الانتقالية للجزيئات 2 – زيادة الحركات الدورانية والاهتزازية

3– ازدياد انواع الطاقات المرتبطة جميعها بالحركه الجزيئية .

س / ماهي العوامل التي تزيد من الانتروبي عند اذابة ماده ايونيه مثل NaCl ؟

ج / أ – عملية تكوين المحلول (خليط المذاب مع المذيب) ب – تفكك المركب الصلب الى ايونات .

سؤال (1 – 30) : عرف الانتروبي وماهي وحداته حسب النظام الدولي (SI) ؟

الجواب : اعلاه

تمرين (1 - 10) : كيف تتغير انتروبي النظام للعمليات الاتية:

أ) تكثف بخار الماء. ب) تكون بلورات السكر من محلوله فوق المشبع

ج) تسخين غاز H_2 من 20 °C الى 80 °C د) تسامي اليود الصلب

الحل /

أ- تحول بخار الماء الى سائل(تكثيف)يقلل من عشوائية النظام اي يؤدي الى نقصان في الانتروبي.

ب- تكون بلورات السكر من محلوله فوق المشبع يقلل من عشوائية النظام اي يؤدي الى نقصان في الانتروبي.

ج- يزيد تسخين غاز H_2 من 20 °C الى 80 °C عشوائية النظام مما يؤدي الى زيادة في الانتروبي .

د- تسامي اليود الصلب اي تحوله من الطور الصلب الى الطور الغازي يزيد من عشوائية النظام وبالتالي يزيد من الانتروبي.

اثراء : كيف يتغير انتروبي النظام (تزداد ام تقل) في كل مما يلي من العمليات :

أ) ذوبان مادة صلبة في مذيب   ب) تجمد سائل   ج) تحول بخار الى صلب

د) تكثف بخار الى سائل.   هـ) تسامي مادة صلبة   و) ذوبان اليوريا في الماء.

الحل /

أ) تنتشر جزيئات المادة الصلبة في المذيب مما يؤدي الى زيادة العشوائية لذا تزداد انتروبي هذا النظام.

ب) تجمد سائل هي تحول السائل الى صلب اكثر انتظاماً لذا تقل الانتروبي لزيادة الانتظام.

ج) تحول البخار الى صلب اي زيادة الانتظام في النظام مما يؤدي الى نقصان الانتروبي.

د) تحول البخار الى سائل اي زيادة الانتظام في النظام مما يؤدي الى نقصان الانتروبي.

هـ) التسامي هو تحول المادة من الطور الصلب الى الطور الغازي دون المرور بالحالة السائلة لذا فالعملية يصاحبها ازدياد اللانتظام اي زيادة في الانتروبي.

و) تنتشر جزيئات اليوريا الصلبة في الماء مما يؤدي الى الزيادة في العشوائية اي تزداد الانتروبي.

حساب الانتروبي القياسية $\Delta S r^\circ$ للتفاعلات الكيميائية :

يمكن ايجاد التغير في انتروبي التفاعل القياسيه عند توفر قيم الانتروبي المطلقه للعناصر أو المركبات الداخله في التفاعل وحسب العلاقه :

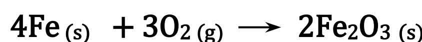
$$\Delta S r^\circ = \sum n S^\circ_{(products)} - \sum n S^\circ_{(reactants)}$$

☑ n : عدد مولات المواد المتفاعله أو الناتجه

☑ وحدات الانتروبي حسب SI هي : J/K.mol

☑ انتروبي العنصر الحر بأثبت صوره لايساوي صفر بل له قيمة محدده . (تذكّر ان انثالبي التكوين القياسي للعنصر الحر بأثبت صوره يساوي صفر)

تمرين (1 - 11) : احسب التغير في الانتروبي المطلقة $\Delta S r^\circ$ للتفاعل التالي عند الظروف القياسيه :



$$4Fe_{(s)} + 3O_{2(g)} \longrightarrow 2Fe_2O_{3(s)}$$

اذا علمت ان : $S^\circ(Fe_2O_{3(s)}) = 87$ J/K.mol ، $S^\circ(O_{2(g)}) = 205$ J/K.mol ، $S^\circ(Fe_{(s)}) = 27$ J/K.mol ؟

الحل /

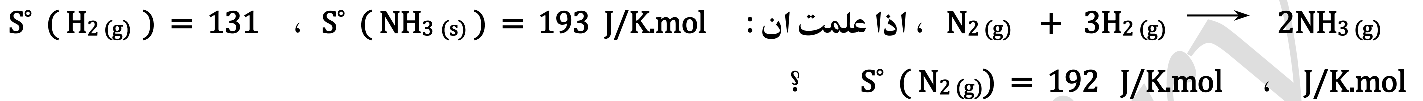
$$\Delta Sr^\circ = \sum n S^\circ_{(products)} - \sum n S^\circ_{(reactants)}$$

$$\Delta Sr^\circ = [2 S^\circ (Fe_2O_{3\,(s)})] - [4 S^\circ (Fe_{(s)}) + 3 S^\circ (O_{2\,(g)})]$$

$$\Delta Sr^\circ = [2 \times (87)] - [4 \times (27) + 3 \times (205)]$$

$$\Delta Sr^\circ = -549 \quad J/K.mol$$

سؤال (1 – 27) : احسب ΔSr° للتفاعل الاتي عن درجة حراره $25\ ^\circ C$ وضغط $1\ atm$:



$N_{2\,(g)} + 3H_{2\,(g)} \longrightarrow 2NH_{3\,(g)}$ ، اذا علمت ان : $S^\circ (NH_{3\,(s)}) = 193\ J/K.mol$ ، $S^\circ (H_{2\,(g)}) = 131\ J/K.mol$ ، $S^\circ (N_{2\,(g)}) = 192\ J/K.mol$ ؟

الحل /

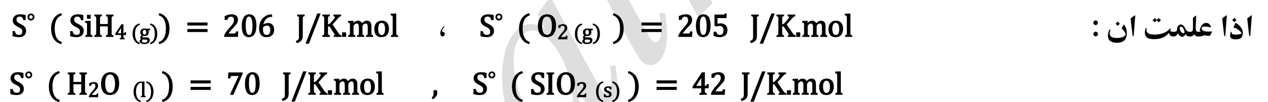
$$\Delta Sr^\circ = \sum n S^\circ_{(products)} - \sum n S^\circ_{(reactants)}$$

$$\Delta Sr^\circ = [2 S^\circ (NH_{3\,(s)})] - [S^\circ (N_{2\,(g)}) + 3 S^\circ (H_{2\,(g)})]$$

$$\Delta Sr^\circ = [2 \times (193)] - [(192) + 3 \times (131)]$$

$$\Delta Sr^\circ = -199 \quad J/K.mol$$

سؤال (1 – 32) : احسب ΔSr° للتفاعل الاتي عند STP : $SiH_{4\,(g)} + 2O_{2\,(g)} \longrightarrow SIO_{2\,(s)} + 2H_2O_{(l)}$



اذا علمت ان : $S^\circ (SiH_{4\,(g)}) = 206\ J/K.mol$ ، $S^\circ (O_{2\,(g)}) = 205\ J/K.mol$

$S^\circ (H_2O_{(l)}) = 70\ J/K.mol$, $S^\circ (SIO_{2\,(s)}) = 42\ J/K.mol$

الحل /

$$\Delta Sr^\circ = \sum n S^\circ_{(products)} - \sum n S^\circ_{(reactants)}$$

$$\Delta Sr^\circ = [S^\circ (SIO_{2\,(s)}) + 2 S^\circ (H_2O_{(s)})] - [S^\circ (SiH_{4\,(g)}) + 2 S^\circ (O_{2\,(g)})]$$

$$\Delta Sr^\circ = [(42 + 2 \times 70)] - [(205) + 2 \times (205)]$$

$$\Delta Sr^\circ = -434 \quad J/K.mol$$

سؤال (1 – 33) : اذا علمت ان قيمة ΔSr° للتفاعل التالي تساوي $137\ J/K.mol$ عند درجة حراره $25\ ^\circ C$ وضغط $1\ atm$ ، وان قيم $S^\circ (O_{2\,(g)}) = 205\ J/K.mol$ ، فما قيمة S° للاوزون O_3 : $2O_{3\,(g)} \longrightarrow 3O_{2\,(g)}$ ؟

الحل /

$$\Delta Sr^\circ = \sum n S^\circ_{(products)} - \sum n S^\circ_{(reactants)}$$

$$\Delta Sr^\circ = [3S^\circ (O_{2\,(g)})] - [2S^\circ (O_{3\,(g)})]$$

$$137 = [(3 \times 205)] - [2S^\circ (O_{3\,(g)})]$$

$$S^\circ (O_{3\,(g)}) = 239 \quad J/K.mol$$

طاقة كبس الحرة ΔG Gibbs Free Energy :

علمنا سابقا أن العمليات التلقائية ترافقها زيادة في الانتروبي(ΔS موجبة) وان يرافقها انبعاث في الحرارة (ΔH سالبة) الا ان هناك تحولات تلقائية يرافقها تناقص في العشوائية او امتصاص في الحراره لذلك فان معرفة الانتروبي بمفردها وبمعزل عن الانثالبي أو بالعكس لايساعد في تحديد وبشكل دقيق امكانية حصول التغير بشكل تلقائي ام لا ، ولغرض تحديد ذلك استطاع العالم كبس ادخال داله ثرموديناميكيه جديده سميت بأسمه هي طاقة كبس الحره وتعرف على انها :

((دالة حاله ثرموديناميكيه تعتبر القوه المسيره للتفاعلات تصف الطاقه العظمى التي يمكن الحصول عليها من قياس الانثالبي والانتروبي بثبوت درجة الحراره والضغط وتعتبر مؤشراً حقيقياً لتلقائية أو عدم تلقائية التفاعلات الكيميائيه والتغيرات الفيزيائيه)) :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \qquad J/mol \quad , \quad kJ/mol$$

ΔG قيمه موجبه ⇦ التفاعل غير تلقائي

ΔG قيمه سالبه ⇦ التفاعل تلقائي

ΔG صفر ⇦ التفاعل في حالة اتزان

علل / تعد طاقة كبس الحرة مؤشرا حقيقيا لتلقائية التفاعلات من عدمها ؟

ج / لانها تتيح لنا التنبؤ بتلقائية التفاعلات من عدمها بشكل ابسط من الاعتماد على استخدام قيم الانثالبي والانتروبي كلٌ على انفراد وذلك من خلال تحديد اشارتها فاذا كانت موجبة تعني ان التفاعل او التحول غير تلقائي واذا كانت سالبة تعني ان التفاعل تلقائي واذا كانت تساوي صفر فان التفاعل او التحول في حالة اتزان .

طاقة كبس الحرة القياسية للتفاعل ΔGr° :

هي مقدار التغير في الطاقة الحرة القياسية للتفاعل عندما يجري تحت ظروف قياسية STP (1 atm , 25 °C)

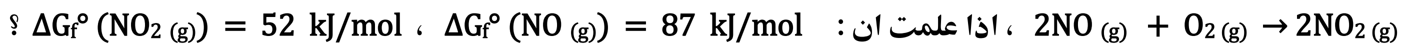
ويمكن حسابها عند توفر قيم طاقة كبس الحره للتكوين القياسيه ΔG_f° للمركبات والعناصر الداخله في التفاعل حسب المعادلة :

$$\Delta Gr^{\circ} = \sum n\,\Delta G_f^{\circ}\,_{(products)} - \sum n\,\Delta G_f^{\circ}\,_{(reactants)} \qquad J/mol \quad , kJ/mol$$

طاقة كبس الحره للتكوين القياسيه ΔG_f° :

مقدار التغيير في الطاقة الحرة عند تكوين مول واحد من اي مركب من عناصره الاساسية باثبت صورها عند الظروف القياسيه STP وهي (تساوي صفر) للعناصر باثبت صورها عند الظروف القياسيه.

تمرين (1 - 12) : جد قيمة ΔG_r° للتفاعل الاتي عند STP وبين هل التفاعل يحدث تلقائياً ام لا :


$2NO_{(g)} + O_{2(g)} \rightarrow 2NO_{2(g)}$ ، اذا علمت ان : $\Delta G_f^{\circ}(NO_{(g)}) = 87\ kJ/mol$ ، $\Delta G_f^{\circ}(NO_{2(g)}) = 52\ kJ/mol$ ؟

الحل /

$$\Delta Gr^{\circ} = \sum n\,\Delta G_f^{\circ}\,_{(products)} - \sum n\,\Delta G_f^{\circ}\,_{(reactants)}$$

$$\Delta Gr^{\circ} = [2 \times \Delta G_f^{\circ}(NO_{2(g)})] - [2 \times \Delta G_f^{\circ}(NO_{(g)}) + \Delta G_f^{\circ}(O_{2(g)})]$$

$$\Delta Gr^{\circ} = [2 \times 52] - [2 \times 87 + 0] \Rightarrow \Delta Gr^{\circ} = -70\ kJ/mol \Rightarrow$$

بما ان قيمة ΔGr° مقدار سالب ⇦ التفاعل تلقائي

سؤال (1 – 15) : جد قيمة ΔG_r° للتفاعل : $2CO_{(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2CO_{2(g)}$ الذي يجري عند الظروف القياسيه اذا اعطيت المعلومات الاتيه :

$\Delta H_f^\circ\ (CO) = -110.5\ kJ/mol \quad , \quad \Delta H_f^\circ\ (CO_2) = -393.5\ kJ/mol$

$S^\circ\ (O_2) = 205\ J/K.mol \quad , \quad S^\circ\ (CO) = 198\ J/K.mol \quad , \quad S^\circ\ (CO_2) = 214\ J/K.mol$

الحل /

$\Delta H_r^\circ = \sum n\,\Delta H_f^\circ\ _{(products)} - \sum n\,\Delta H_f^\circ\ _{(reactants)}$

$\Delta H_r^\circ = [2\times(-393.5)] - [2\times(-110.5) + (0)] \Rightarrow \Delta H_r^\circ = -566\ kJ/mol$

$\Delta S_r^\circ = \sum n\,S^\circ\ _{(products)} - \sum n\,S^\circ\ _{(reactants)}$

$\Delta S_r^\circ = [2\times(214)] - [2\times(198) + (205)] \Rightarrow \Delta S_r^\circ = -173\ J/K.mol \xrightarrow{\div 1000} -0.173\ kJ/K.mol$

$\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T\Delta S_r^\circ$

$\Delta G_r^\circ = [(-566) - 298\times(-0.173)] \Rightarrow \Delta G_r^\circ = -514.4\ kJ/mol$

سؤال (1 – 24) : تتفكك كاربونات الكالسيوم حسب المعادله الاتيه : $CaCO_{3(s)} \longrightarrow CaO_{(s)} + CO_{2(g)}$ ، قيمة ΔS_r° للتفاعل $160\ J/K.mol$ فأذا علمت ان ΔH_f° لكل من : $CaCO_{3(s)}\ , CaO_{(s)}\ , CO_{2(g)}$ هي على التوالي بوحدات kJ/mol : $(-1207\ , -635\ , -393.5)$ ، جد :

1) ΔH_r° للتفاعل ، ثم ارسم مخطط الطاقه 2) ΔG_r° للتفاعل 3) درجة الحراره التي سيصبح عندها التفاعل تلقائي ؟

الحل /

1) $\Delta H_r^\circ = \sum n\,\Delta H_f^\circ\ _{(products)} - \sum n\,\Delta H_f^\circ\ _{(reactants)}$

$\Delta H_r^\circ = [(-635) + (-393)] - (-1207)] \Rightarrow \Delta H_r^\circ = 178.5\ kJ/mol$

$\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T\Delta S_r^\circ$

2) ΔS_r° : $160\ J/K.mol \xrightarrow{\div 1000} 0.16\ kJ/K.mol$

$\Delta G_r^\circ = [(178.5) - 298\times(0.16)] \Rightarrow \Delta G_r^\circ = 130.8\ kJ/mol \Rightarrow$ غير تلقائي

3) لكي يصبح التفاعل تلقائي $\Rightarrow \Delta G_r^\circ < 0 \Rightarrow \Delta H_r^\circ - T\Delta S_r^\circ < 0 \Rightarrow \Delta H_r^\circ < T\Delta S_r^\circ$

$\Rightarrow T > \frac{\Delta H_r^\circ}{\Delta S_r^\circ} \Rightarrow T > \frac{178.5^\circ}{0.16} \Rightarrow T > 1115.6\ K$

سؤال (1 – 31) : للتفاعل الاتي : $2H_{2(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2H_2O_{(g)}$ احسب قيمة ΔS_r° للتفاعل بوحدات $J/K.mol$ علماً بأن : $\Delta H_f^\circ\,(H_2O) = -242\ kJ/mol \quad , \quad \Delta G_f^\circ\,(H_2O) = -228\ kJ/mol$ ؟

الحل /

$\Delta G_r^\circ = \sum n\,\Delta G_f^\circ\ _{(products)} - \sum n\,\Delta G_f^\circ\ _{(reactants)}$

$\Delta G_r^\circ = [2\times\Delta G_f^\circ\,(H_2O_{(g)})] - [2\times\Delta G_f^\circ\,(H_{2(g)}) + \Delta G_f^\circ\,(O_{2(g)})]$

$\Delta G_r^\circ = [2\times(-228)] - [0 + 0]$

$\Delta G_r^\circ = -456\ kJ/mol$

$\Delta H_r^\circ = \sum n\,\Delta H_f^\circ\ _{(products)} - \sum n\,\Delta H_f^\circ\ _{(reactants)}$

$\Delta H_r^\circ = [2\times\Delta H_f^\circ\,(H_2O_{(g)})] - [2\times\Delta H_f^\circ\,(H_{2(g)}) + \Delta H_f^\circ\,(O_{2(g)})]$

$\Delta H_r^\circ = [2\times(-242)] - [0 + 0]$

$\Delta H_r^\circ = -484\ kJ/mol$

$\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T\Delta S_r^\circ$

$-456 = -484 - 298\times\Delta S_r^\circ \Rightarrow \Delta S_r^\circ = 94\ J/K.mol$

سؤال (1 – 36) : جد درجة الحراره التي ستصبح عندها التفاعلات الاتيه تلقائيه اذ علمت :

التفاعل A : $\Delta H_r = +126\ kJ/mol$, $\Delta S_r = +48\ J/K.mol$

التفاعل B : $\Delta H_r = -12\ kJ/mol$, $\Delta S_r = -105\ J/K.mol$

الحل /

لكي يصبح التفاعل تلقائي يجب ان تكون قيمة ΔG_r قيمه سالبه أي ان المقدار $\Delta H_r - T\Delta S_r$ اقل من صفر

A) $\Delta G_r = \Delta H_r - T\Delta S_r \Rightarrow 0 > \Delta H_r - T\Delta S_r \Rightarrow T\Delta S_r > \Delta H_r \Rightarrow T > \frac{\Delta Hr}{\Delta Sr}$

ΔS_r : $48\ J/K.mol \xrightarrow{\div 1000} 0.048\ kJ/K.mol$

$\Rightarrow T > \frac{126}{0.048} \Rightarrow T > 2625\ K$

اي ان التفاعل يصبح تلقائياً عند تسخينه الى درجة حرارة اكبر من 2625 كلفن

B) $\Delta G_r = \Delta H_r - T\Delta S_r \Rightarrow 0 > \Delta H_r - T\Delta S_r \Rightarrow T\Delta S_r > \Delta H_r \Rightarrow T > \frac{\Delta Hr}{\Delta Sr}$

ΔS_r : $105\ J/K.mol \xrightarrow{\div 1000} 0.105\ kJ/K.mol$

$\Rightarrow T > \frac{-12}{-0.105} \Rightarrow T > 114.3\ K$

اي ان التفاعل يصبح تلقائياً عند تسخينه الى درجة حرارة اكبر من 114.3 كلفن

سؤال (1 – 37) : من قيم ΔS_r ، ΔH_r تنبأ أي من التفاعلين الاتيين يكون تلقائياً عند درجة حراره 25 °C وضغط 1 atm :

التفاعل A : $\Delta H_r = 11\ kJ/mol$, $\Delta S_r = 30\ J/K.mol$

التفاعل B : $\Delta H_r = 2\ kJ/mol$, $\Delta S_r = 113\ J/K.mol$

واذا لم يكن كل من التفاعلين تلقائياً عند درجة حراره 25 °C وضغط 1 atm فبأي درجة حرارة قد يكونا تلقائيين ؟

الحل /

A) $\Delta G_r = \Delta H_r - T\Delta S_r \Rightarrow \Delta S_r : 30\ J/K.mol \xrightarrow{\div 1000} 0.030\ kJ/K.mol$

$\Delta G_r = 11 - 298 \times 0.030 \Rightarrow \Delta G_r = 2.06\ kJ/mol \Rightarrow$ غير تلقائي

لكي يصبح التفاعل تلقائي يجب ان تكون قيمة ΔG_r قيمه سالبه أي ان المقدار $\Delta H_r - T\Delta S_r$ اقل من صفر

$\Delta G_r = \Delta H_r - T\Delta S_r \Rightarrow 0 > \Delta H_r - T\Delta S_r \Rightarrow T\Delta S_r > \Delta H_r \Rightarrow T > \frac{\Delta Hr}{\Delta Sr}$

$\Rightarrow T > \frac{11}{0.030} \Rightarrow T > 366.7\ K$

اي ان التفاعل يصبح تلقائياً عند تسخينه الى درجة حرارة اكبر من 366.7 كلفن

B) $\Delta G_r = \Delta H_r - T\Delta S_r \Rightarrow \Delta S_r : 113\ J/K.mol \xrightarrow{\div 1000} 0.113\ kJ/K.mol$

$\Delta G_r = 2 - 298 \times 0.113 \Rightarrow \Delta G_r = -31.7\ kJ/mol \Rightarrow$ تلقائي

سؤال (1 – 38) : التفاعل الاتي : $CaCO_{3\,(s)} \longrightarrow CaO_{(s)} + CO_{2\,(g)}$ غير تلقائي في الظروف الاعتيادية بين حسابياً

بأي درجة حرارة يصبح عندها التفاعل تلقائي عند (627 °C or 927 °C) اذا علمت ΔHr° للتفاعل تساوي

178.5 kJ/ mol و ΔS_r° تساوي 160 J/K.mol ؟

(العاقل يعتمد على عمله والجاهل يعتمد على أمله)

الحل /

ΔS_r° : 160 J/K.mol $\xrightarrow{\div 1000}$ 0.16 kJ/K.mol

لكي يصبح التفاعل تلقائي ⇨ $\Delta G_r^\circ < 0$ ⇨ $\Delta H_r^\circ - T\Delta S_r^\circ < 0$ ⇨ $\Delta H_r^\circ < T\Delta S_r^\circ$

⇨ $T > \frac{\Delta Hr^\circ}{\Delta Sr^\circ}$ ⇨ $T > \frac{178.5^\circ}{0.16}$ ⇨ $T > 1115.6\ K$

$℃ = 1115.5 - 273$ ⇨ $T > 842.5\ ℃$

وعليه يكون الجواب عند 927 ℃

تطبيقات معادلة كبس واتجاه سير التفاعلات الكيميائية :

تُعَدُّ معادلة كبس معادلة مهمة جدا عند تطبيقها على التفاعلات الكيميائية، وذات علاقة وثيقة بالتغيرات التي تحدث في خواص النظام وذلك لان استخدام قيم الطاقه الحره تغنينا عن اخذ التغيرات التي تحدث في الانثالبي والانتروبي .

هناك عاملين يتسببان بتغير الطاقه الحره وبالتالي يؤثران على تلقائية التفاعل الكيميائي هما :

① يتجه التفاعل (غالباً) الى الحاله التي يكون فيها الانثالبي اقل مايمكن وتكون التلقائيه اكثر احتمالاً عندما ΔH سالب (التفاعل باعث)

② يتجه التفاعل (غالباً) الى الحاله التي يكون فيها الانتروبي اعلى مايمكن وتكون التلقائيه اكثر احتمالاً عندما ΔS موجب (زيادة العشوائيه)

وبشكل عام : $\Delta G_r = \Delta H_r - T\Delta S_r$

ΔG		ΔH	ΔS
تلقائي عند درجات الحراره العاليه	−	+	+
غير تلقائي عند درجات الحراره المنخفضه	+	+	+
غير تلقائي عند جميع درجات الحراره	+	+	−
تلقائي عند جميع درجات الحراره	−	−	+
تلقائي عند درجات الحراره المنخفضه	−	−	−
غير تلقائي عند درجات الحراره العاليه	+	−	−

ملاحظات :

1− عندما تكون اشارات ΔH ، ΔS مختلفه فالتلقائيه لاتعتمد على درجة الحراره وتأخذ ΔG اشارة ΔH دائماً .

2− عندما تكون اشارات ΔH ، ΔS متشابهه فالتلقائيه تعتمد على درجة الحراره وتأخذ ΔG اشارة ΔH أو ΔS

3− اشارة الحد $T\Delta S$ تخالف اشارة ΔS لوجود اشارة سالبه قبله .

4− يجب ان تكون وحدة ΔS المستخدمه في معادلة كبس kJ/K.mol ، ودرجة الحراره بالكلفن

تمرين (1 - 13) : احسب ΔGr^{o} للتفاعل الاتي عند STP : $C_5H_{12\,(l)} + 8O_{2(g)} \rightarrow 5\,CO_{2\,(g)} + 6\,H_2O_{\,(l)}$ حيث

تم حساب ΔHr^{o} للتفاعل من قيم انثالبي التكوين القياسيه وكانت تساوي -3536 kJ/mol ، وتم حساب $\Delta Sr^{o} = 374$

J/K.mol ؟

الحل /

$T \;:\; 25\ ^{\circ}C \xrightarrow{+273} 298\ K$

$\Delta Sr^{o} \;:\; = 374\ \ J/K.mol \xrightarrow{\div 1000} 0.374\ \ kJ/K.mol$

$\Delta G_r^{\circ} = \Delta H_r^{\circ} - T\Delta S_r^{\circ} \;\Rightarrow\; \Delta G_r^{\circ} = -3536 - 298 \times 0.374 \;\Rightarrow\; \Delta G_r^{\circ} = -3647\ \ kJ/mol$

تمرين (1 - 14) : اذا كان لدينا التفاعل الاتي : $HCOOH_{\,(l)} \rightarrow CO_{\,(g)} + H_2O_{\,(l)}$ فاذا كانت قيمة ΔH_r° للتفاعل

تساوي 16 kJ/ mol والتغير في الانتروبي ΔS_r° يساوي 234 J/K.mol ، احسب قيمة التغير في الطاقة الحره القياسيه

للتفاعل عند الظروف القياسيه ، وهل التفاعل تلقائي أم لا ؟

الحل /

$\Delta Sr^{o} \;:\; = 234\ \ J/K.mol \xrightarrow{\div 1000} 0.234\ \ kJ/K.mol$

$\Delta G_r^{\circ} = \Delta H_r^{\circ} - T\Delta S_r^{\circ} \;\Rightarrow\; \Delta G_r^{\circ} = 16 - 298 \times 0.234 \;\Rightarrow\; \Delta G_r^{\circ} = 53.7\ \ kJ/mol \;\Rightarrow$ تلقائي

سؤال (1 – 39) : علل مايأتي على ضوء علاقة كبس $\Delta G_r = \Delta H_r - T\Delta S_r$:

1– عملية انصهار الجليد تلقائية بالظروف الاعتيادية. 2– لا يتحلل الماء الى عناصره الاولية بالظروف الاعتيادية.

3– يذوب غاز CO_2 في الماء تلقائياً ويبعث حرارة اثناء عملية ذوبانه . 4– لاتتفكك كاربونات الكالسيوم بدرجات الحرارة الاعتيادية . 5– تفكك اوكسيد الزئبق الثنائي يكون تلقائياً دائماً عند درجات الحرارة العالية . 6– لاينجمد الماء تلقائيا بالظروف الاعتيادية ؟

الحل /

1– عملية انصهار الجليد تلقائيه ⇦ $\Delta G_r = -$

العملية ماصه للحرارة ⇦ $\Delta H_r = +$

النظام يتحول من انتظام الى لا انتظام ⇦ $\Delta S_r = +$

$\Delta G_r = \Delta H_r - T\Delta S_r$

$(-) = (+) - T(+)$

$(-) = (+) < (-)$

وهذا يتحقق عند درجات الحراره العاليه وعند خفضها الى المقدار الذي يجعل الحد $\Delta H_r > T\Delta S_r$ يصبح التفاعل غير تلقائي

2 – لا يتحلل الماء الى عناصره الاولية ⇦ $\Delta G_r = +$

العملية ماصه للحرارة ⇦ $\Delta H_r = +$

النظام يتحول من انتظام الى لا انتظام ⇦ $\Delta S_r = +$

$\Delta G_r = \Delta H_r - T\Delta S_r$

$(+) = (+) - T(+)$

$(+) = (+) > (-)$

وهذا يتحقق عند درجات الحراره المنخفضه وعند رفعها الى المقدار الذي يجعل الحد $\Delta H_r < T\Delta S_r$ يصبح التفاعل تلقائي .

3– يذوب غاز SO_2 في الماء تلقائياً ⇦ $\Delta G_r = -$

ويبعث حرارة $\Delta H_r = -$

النظام يتحول من لاانتظام الى انتظام ⇦ $\Delta S_r = -$

$\Delta G_r = \Delta H_r - T\Delta S_r$

$(-) = (-) - T(-)$

$(-) = (-) > (+)$

وهذا يتحقق عند درجات الحراره الاعتيادية وعند رفعها الى المقدار الذي يجعل الحد $\Delta H_r < T\Delta S_r$ يصبح التفاعل غير تلقائي

4- لا تتفكك كاربونات الكالسيوم

في درجات الحرارة الاعتيادية

النظام يتحول من انتظام الى لا انتظام

$\Delta G_r = + \Leftarrow$

$\Delta H_r = + \Leftarrow$

$\Delta S_r = + \Leftarrow$

$\Delta G_r = \Delta H_r - T\Delta S_r$

$(+) = (+) - T(+)$

$(+) = (+) > (-)$

وهذا يتحقق عند درجات الحراره العالية وعند خفضها الى المقدار الذي يجعل الحد $T\Delta S_r < \Delta H_r$ يصبح التفاعل تلقائي .

5- تفكك اوكسيد الزئبق تلقائي

عند درجات الحرارة العالية

النظام يتحول من انتظام الى لاانتظام

$\Delta G_r = - \Leftarrow$

$\Delta H_r = + \Leftarrow$

$\Delta S_r = + \Leftarrow$

$\Delta G_r = \Delta H_r - T\Delta S_r$

$(-) = (+) - T(+)$

$(-) = (+) < (-)$

وهذا يتحقق عند درجات الحراره العاليه وعند خفضها الى المقدار الذي يجعل الحد $T\Delta S_r > \Delta H_r$ يصبح التفاعل غير تلقائي

6- لاينجمد الماء تلقائيا

انجماد الماء باعث للحرارة

الانجماد تحول من لانتظام الى انتظام

$\Delta G_r = + \Leftarrow$

$\Delta H_r = - \Leftarrow$

$\Delta S_r = - \Leftarrow$

$\Delta G_r = \Delta H_r - T\Delta S_r$

$(+) = (-) - T(-)$

$(+) = (-) < (+)$

وهذا يتحقق عند درجات الحراره العاليه وعند خفضها الى المقدار الذي يجعل الحد $T\Delta S_r > \Delta H_r$ تصبح العملية تلقائية

حساب انتروبي التغيرات الفيزيائية :

تعرف درجة الانصهار ودرجة الغليان على انهما الدرجتان الحراريتان اللتان يحدث عندهما اتزان بين ضغط بخار الماده الصلبه أو السائله مع الضغط الجوي اي ان قيمة ΔG عند هذه الدرجتان بالتحديد تساوي صفر اي ان :

$$\Delta G_r = \Delta H_r - T\Delta S_r$$

$$0 = \Delta H_{tr} - T\Delta S_{tr} \Rightarrow T\Delta S_{tr} = \Delta H_{tr}$$

$$\Rightarrow \boxed{\Delta S_{tr} = \frac{\Delta H_{tr}}{T}}$$; tr : تحول T : K

$$\Delta S_{fus} = \frac{\Delta H_{fus}}{T}$$; fus : انصهار

$$\Delta S_{vap} = \frac{\Delta H_{vap}}{T}$$; vap : تبخر

ملاحظة : يستفاد من هذه العلاقتين لحساب انثالبي أو انتروبي التبخر أو الأنصهار عند أي درجة حرارة .

علاقة تروتن Trouten Rule :

لاحظ تروتن ان قيمة ΔS_{vap} لاغلب السوائل تساوي قيمة ثابته وهي 85 J/K.mol وعليه تصبح المعادله الاخيره اعلاه :

$$\boxed{85 = \frac{\Delta H_{vap}}{T}}$$

ملاحظة : يستفاد من هذه العلاقه في حساب انثالبي التبخر للسوائل عند درجة غليانها (فقط) .

مثال (1 - 13) : احسب انثالبي التبخر ΔH_{vap} للهكسان عند درجة الاتزان بوحدة kJ/mol اذا علمت ان درجة غليانه تساوي 69 ℃ ؟

الحل /

$$T : 69\ ℃ \xrightarrow{+273} 342\ K$$

$$\Delta S_{vap} = \frac{\Delta H_{vap}}{T} \Rightarrow 85 = \frac{\Delta H_{vap}}{373} \Rightarrow \Delta H_{vap} = 29070\ J/mol$$

$$29070\ J/mol \xrightarrow{\div 1000} 29.070\ kJ/mol$$

تمرين (1 - 15) : احسب التغير في الانتروبي للتحول الاتي : $H_2O_{(g)} \rightleftharpoons H_2O_{(l)}$ علماً ان : $\Delta H_{vap} = 44\ kJ/mol$ عند درجة غليان الماء 100 ℃ ؟

الحل / ملاحظة : عندما يكون ΔS_{vap} مجهولاً لانعتبره يساوي 85 :

$$T : 100\ ℃ \xrightarrow{+273} 373\ K$$

$$\Delta S_{vap} = \frac{\Delta H_{vap}}{T} \Rightarrow \Delta S_{vap} = \frac{44}{373} \Rightarrow \Delta S_{vap} = 0.118\ kJ/K.mol$$

إثرائي : اذاعلمت ان انثالبي الانصهار لكلوريد الصوديوم = 30 kJ/mol ، وان انتروبي الانصهار له = 28 j/K.mol ، احسب درجة انصهار كلوريد الصوديوم ؟

الحل /

ملاحظة : يجب توحيد الوحدات قبل الشروع في الحل : ⇦ $28\ j/K.mol \xrightarrow{\div 1000} 0.028\ kj/K.mol$

$$\Delta S_{vap} = \frac{\Delta H_{vap}}{T} \Rightarrow 0.028 = \frac{30}{T} \Rightarrow T = 1071\ K \xrightarrow{-273} 798\ ℃$$

(عندما يمشي الكسل في الطريق فلابد أن يلحق به الفقر)

الفصل الثاني : الاتزان الكيميائي

التفاعلات غير الانعكاسية والانعكاسية :

التفاعل الكيميائي : هو عملية تتحول فيها مادة واحدة أو أكثر الى مواد جديدة تختلف في صفاتها عن المادة أو المواد التي تفاعلت في البداية .ويعبر عنه بالمعادلة الكيميائية .

المعادلة الكيميائية : هي اختصار علمي بدلالة الرموز والارقام يعبر عن تفاعل كيميائي أو تغير فيزيائي يمثل التحول الحاصل في المواد المتفاعلة للحصول على النواتج .ويمثل السهم في المعادلة اتجاه التفاعل.

تقسم التفاعلات الكيميائيه حسب اتجاه التفاعل الى :

تفاعلات غير انعكاسية (تامه) : هي التفاعلات التي يتم فيها (عند ظروف معينه) استهلاك تام لاحد أو جميع المواد المتفاعلة ،ولا يكون للمواد الناتجه (عند نفس الظروف) القدره على ان تتفاعل لتكوين المواد التي تكونت منها ويؤشر ذلك بسهم واحد ($\longrightarrow$) للدلاله على اتجاه التفاعل مثل : احتراق الوقود ، تعادل H_2SO_4 مع $NaOH$ ، تفاعل HCl مع Na_2CO_3 .

تفاعلات انعكاسية (غيرتامه) : هي التفاعلات التي لايتم فيها (عند ظروف معينه) استهلاك تام لاحد أو جميع المواد المتفاعلة ، و يكون للمواد الناتجه (عند نفس الظروف) القدره على ان تتفاعل لتكوين المواد التي تكونت منها ويؤشر ذلك بسهمين متعاكسين ($\rightleftharpoons$) للدلاله على سير التفاعل بكلا الاتجاهين مثل : تفاعل CH_3COOH مع C_2H_5OH ، تحلل $CaCO_3$ ، تفاعل H_2 مع I_2 .

التفاعلات الانعكاسية وحالة الاتزان :

يسمى التفاعل الذي يتجه من اليسار نحو اليمين بالتفاعل الامامي واصطلح على التفاعل الذي يتجه من اليمن نحو اليسار بالتفاعل الخلفي . في بداية التفاعل الانعكاسي يكون التفاعل الامامي سريعا لتكوين النواتج . وعندما يزداد تركيز النواتج تبدأ بالتفاعل مع بعضها لتكوين المتفاعلات وهكذا يستمر التفاعل باتجاهين متعاكسين الى ان يصل الى حالة معينة تصبح فيها سرعة التفاعل الامامي R_f مساويه الى سرعة التفاعل الخلفي R_b و تسمى هذه الحالة بحالة الاتزان . تكون فيها تراكيز المواد المتفاعله والناتجه متساويه مالم تتغير ظروف التفاعل .

سؤال : تظهر التفاعلات الانعكاسية التي تصل الى حالة الاتزان كأنها متوقفة . علل ذلك ؟

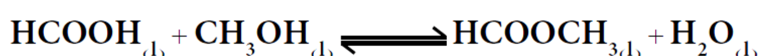
ج / لان حالة الاتزان الكيميائي هي حالة اتزان ديناميكي حركي وليست حالة اتزان استاتيكي (ساكن) اي ان التفاعل مستمر وفي كلا الاتجاهين بالمقدرة والسرعة نفسها .

التفاعلات الانعكاسية المتجانسة وغير المتجانسة :

هي التفاعلات التي تكون فيها المواد المتفاعلة والناتجة جميعها في طور واحد ومن امثلتها :



$$N_2O_{4(g)} \rightleftharpoons 2NO_{2(g)} \quad , \quad Zn_{(s)} + S_{(s)} \rightleftharpoons ZnS_{(s)}$$



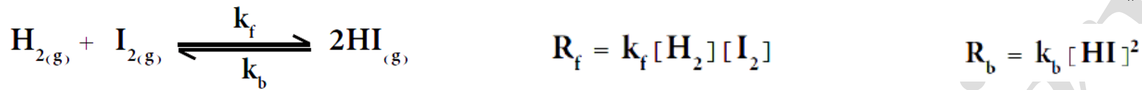
$$HCOOH_{(l)} + CH_3OH_{(l)} \rightleftharpoons HCOOCH_{3(l)} + H_2O_{(l)}$$

حالة الاتزان وقانون فعل الكتلة :

وجد عملياً في التفاعلات الانعكاسيه وعند حالة الاتزان ان هناك علاقه ثابته تربط بين تراكيز المواد المتفاعله والمواد الناتجه عند نفس الظروف وان هناك علاقه تربط بين سرعة التفاعل وتراكيز المواد المتفاعله والمواد الناتجه سميت ب ...

قانون فعل الكتله : "عند ثبوت درجة الحرارة فان سرعة التفاعل الكيميائي في اي اتجاهاً كان تتناسب طردياً مع حاصل ضرب التراكيز المولارية للمواد المتفاعلة كلاً منها مرفوع الى اس يمثل عدد المولات الموضوع امام كل مادة في المعادلة الكيميائية الموزونة"

فمثلاً للتفاعل الاتي :

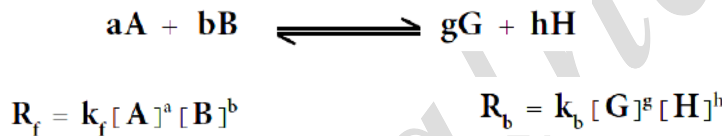


$$H_{2(g)} + I_{2(g)} \underset{k_b}{\overset{k_f}{\rightleftharpoons}} 2HI_{(g)} \qquad R_f = k_f[H_2][I_2] \qquad R_b = k_b[HI]^2$$

ثابت الاتزان (Keq) :

يمثل النسبة بين ثابت تناسب سرعة التفاعل الامامي Kf وثابت تناسب سرعة التفاعل الخلفي Kb ، وهو كمية ثابتة مهما تغيرت التراكيز للمواد المتفاعلة أو الناتجة الابتدائية الموضوعة في إناء التفاعل ، وهو خالي من الوحدات ،

فمثلاً للتفاعل الاتي :



$$aA + bB \rightleftharpoons gG + hH$$

$$R_f = k_f[A]^a[B]^b \qquad R_b = k_b[G]^g[H]^h$$

وعند الاتزان فإن سرعة التفاعل الامامي تساوي سرعة التفاعل الخلفي :

$$k_f[A]^a[B]^b = k_b[G]^g[H]^h$$

وبعد اعادة ترتيب المعادله نحصل على

$$\frac{k_f}{k_b} = \frac{[G]^g[H]^h}{[A]^a[B]^b} \Rightarrow K_{eq} = \frac{[G]^g[H]^h}{[A]^a[B]^b}$$

وعليه يمكن تعريف **ثابت الاتزان Keq** بأنه : ((حاصل ضرب التراكيز المولارية للمواد الناتجة عند حالة الاتزان مقسوماً على حاصل ضرب التراكيز المولارية للمواد المتفاعلة عند الاتزان كلٌ منها مرفوع لاس عدد مولاتها في معادلة التفاعل الموزونة، وهي قيمة ثابتة عند ثبوت درجة الحرارة)).

وعند استخدام التراكيز المولاريه فأن Keq يصبح Kc :⇦

$$K_c = \frac{[G]^g[H]^h}{[A]^a[B]^b}$$

وعندما تكون المواد المشتركة في التفاعل والناتجة في حالتها الغازية يكون من السهولة قياس ضغوطها الجزئية اكثر من قياس تراكيزها المولارية ، لذلك فان من المناسب التعبير عن تركيز الغاز بدلالة ضغطه الجزئي وأن Keq يصبح Kp :

$$K_p = \frac{P_G^g \times P_H^h}{P_A^a \times P_B^b}$$

وعليه يمكن تعريف Keq ايضاً بأنه : حاصل ضرب الضغوط الجزئية للمواد الناتجة عند الاتزان مقسوماً على حاصل ضرب الضغوط الجزئية للمواد المتفاعلة عند الاتزان كلٌ منها مرفوع الى اس عدد مولاتها في معادلة التفاعل الموزونة ، وهي قيمة ثابتة عند ثبوت درجة الحرارة.

ملاحظه :

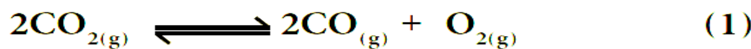
تحذف التراكيز و الضغوط الجزئيه للمواد السائله النقيه والمواد الصلبه من معادلة حساب ثابت الاتزان لان تراكيزها تبقى ثابته تقريباً وتذكر التراكيز والضغوط الجزئيه للمواد الغازيه وتراكيز المحاليل المائيه فقط .

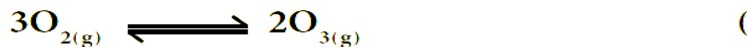
تمرين (2 – 1) : تفاعل ما متزن ثابت الاتزان له Keq يساوي 4.24 وثابت سرعة التفاعل الخلفي Kb يساوي 0.02 احسب ثابت سرعة التفاعل الامامي Kf ؟

الحل /

$$K_{eq} = \frac{K_f}{K_b} \Rightarrow 4.24 = \frac{K_f}{0.02} \Rightarrow K_f = 0.0848$$

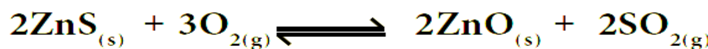
تمرين (2 – 2) : اكتب ثوابت الاتزان بدلالة التراكيز المولارية Kc وثوابت الاتزان بدلالة الضغوط الجزئية Kp للتفاعلات التالية


$2CO_{2(g)} \rightleftharpoons 2CO_{(g)} + O_{2(g)}$ (1)


$3O_{2(g)} \rightleftharpoons 2O_{3(g)}$ (


$CO_{(g)} + Cl_{2(g)} \rightleftharpoons COCl_{2(g)}$ (3


$H_2O_{(g)} + C_{(s)} \rightleftharpoons CO_{(g)} + H_{2(g)}$ (


$2ZnS_{(s)} + 3O_{2(g)} \rightleftharpoons 2ZnO_{(s)} + 2SO_{2(g)}$


$C_6H_5COOH_{(aq)} \rightleftharpoons C_6H_5COO^-_{(aq)} + H^+_{(aq)}$


$2NO_{2(g)} + 7H_{2(g)} \rightleftharpoons 2NH_{3(g)} + 4H_2O_{(l)}$

الحل /

$$K_c = \frac{[CO]^2[O_2]}{[CO_2]^2} \qquad K_p = \frac{P^2_{CO} \times P_{O2}}{P^2_{CO_2}}$$

$$K_c = \frac{[O_3]^2}{[O_2]^3} \qquad K_p = \frac{P^2_{O3}}{P^3_{O_2}}$$

$$K_c = \frac{[COCl_2]}{[CO][Cl_2]} \qquad K_p = \frac{P_{COCl_2}}{P_{CO} \times P_{Cl_2}}$$

$$K_c = \frac{[CO][H_2]}{[H_2O]} \qquad K_p = \frac{P_{CO} \times P_{H_2}}{P_{H_2O}}$$

$$K_c = \frac{[SO_2]^2}{[O_2]^3}$$

$$K_p = \frac{P^2_{SO_2}}{P^3_{O_2}}$$

$$K_c = \frac{[C_6H_5COO^-][H^+]}{[C_6H_5COOH]}$$

$$K_c = \frac{[NH_3]^2}{[NO_2]^2[H_2]^7}$$

$$K_p = \frac{P^2_{NH_3}}{P^2_{NO_2} \times P^7_{H_2}}$$

حسابات ثابت الاتزان Keq :

الحاله الاولى : تعطى التراكيز المولاريه أو عدد المولات او الضغوط الجزئيه للمواد المتفاعله والناتجه عند الاتزان ويطلب K_C أو K_P وقد يطلب تركيز أو عدد مولات أو ضغط جزئي لأحد المواد عند التوازن .

طريقة الحل : بالاستخدام المباشر لقانوني ثابت الاتزان وايجاد الطرف المجهول منه بطريقة الوسطين × الطرفين

الحاله الثانيه : تكون قيمة ثابت الاتزان معلومه وتعطى التراكيز المولاريه أو عدد مولات او ضغوط جزئيه ابتدائيه للمواد المتفاعله (فقط) ويكون المطلوب تراكيز أو عدد مولات أو ضغوط جزئيه للمواد المتفاعله والناتجه عند الاتزان .

طريقة الحل : نستعمل طريقة الجدول أو مخطط التفاعل (يتكون من ثلاث صفوف وعدد من الاعمده مساوي لعدد المواد المتفاعله والناتجه) .

الحاله الثالثه : تعطى تراكيز مولاريه أو عدد مولات أو ضغوط جزئيه ابتدائيه للمواد المتفاعله وتركيز أو عدد مولات أو ضغط جزئي لأحد المواد المتفاعله أو الناتجه عند الاتزان ويكون المطلوب ثابت الاتزان .

طريقة الحل : نستعمل طريقة الجدول أو مخطط التفاعل (يتكون من ثلاث صفوف وعدد من الاعمده مساوي لعدد المواد المتفاعله والناتجه) .

والجدول التالي يلخص ماورد اعلاه :

الحاله	المعلوم	المجهول	طريقة الحل
الأولى	تراكيز * المواد المتفاعله والناتجه عند الاتزان	ثابت الاتزان	قانون ثابت الاتزان
الثانيه	تراكيز * ابتدائيه للمواد المتفاعله + ثابت الاتزان	تراكيز * المواد عند الاتزان	طريقة الجدول
الثالثه	تراكيز * ابتدائيه للمواد المتفاعله + تركيز * لأحد المواد عند الاتزان	ثابت الاتزان	طريقة الجدول

(*) أو ضغوط

ملاحظات :

1- عندما يكون حجم وعاء التفاعل المعطى في السؤال هو لتر واحد فأن قيمة التركيز المولاري هو نفسه عدد المولات .

2- اذا كان حجم الوعاء اكبر او اقل من لتر واحد فيجب قسمة عدد المولات على الحجم للحصول على التركيز المولاري

3- قد تعطى كميات المواد بالغرامات وهنا يجب تحويلها الى التركيز المولاري حسب العلاقه : $M = \frac{m}{M \times V}$

4- التراكيز او الضغوط الجزئية الابتدائية تختلف عن التراكيز والضغوط الجزئية عند حالة الاتزان .

5- نعمل مخططاً للتفاعل (جدول) مروراً بثلاث مراحل يبين تراكيز المواد المشتركة في التفاعل هي : قبل بدء التفاعل (الحالة الابتدائية) ثم التغير الحاصل على التراكيز أو الضغوط الجزئية وفي الاخير وصول التفاعل الى حالة الاتزان .

6- عندما تذكر تراكيز أو ضغوط المواد المتفاعلة فقط في السؤال نعتبر اتجاه التفاعل أمامي .

اما اذا ذكر معها تراكيز أو ضغوط المواد الناتجة فيجب الاعتماد على معلومات اخرى (تدرس لاحقاً) لتحديد اتجاه التفاعل

تمرين (2 – 3) : جد قيمة ثابت الاتزان K_{eq} للتفاعل الاتي عند $100\ °C$: $N_2O_{4\,(g)} \rightleftharpoons 2NO_{2\,(g)}$ اذا علمت ان التراكيز لمواد التفاعل عند حصول حالة الاتزان هي كالاتي : $[NO_2] = 0.017\ M$, $[N_2O_4] = 0.002\ M$ ؟

الحل /

$$K_{eq} = \frac{[N_2O_4]}{[NO_2]^2} \quad ⇨ \quad K_{eq} = \frac{0.002}{(0.017)^2} \quad ⇨ \quad K_{eq} = 6.92$$

تمرين (2 – 4) : للتفاعل الاتي : $H_{2\,(g)} + Br_{2\,(g)} \rightleftharpoons 2HBr_{(g)}$ وضع في اناء حجمه لتر واحد 0.4 mol من كل من H_2 , Br_2 بدرجة حراره $425\ °C$ ، احسب تراكيز المواد التي تكوّن خليط الاتزان اذا علمت ان ثابت الاتزان لهذا التفاعل K_C يساوي 0.25 ؟

الحل /

بما ان حجم الوعاء 1 لتر ⇦ n = M

	$H_{2\,(g)}$	+ $Br_{2\,(g)}$	⇌ $2HBr_{(g)}$
التراكيز الابتدائيه	0.4	0.4	0.0
التغير في التراكيز	−X	−X	+2X
التراكيز عند الاتزان	0.4 − X	0.4 − X	2X

$$K_C = \frac{[HBr]^2}{[H_2][Br_2]} \quad ⇨ \quad 0.25 = \frac{[2X]^2}{[0.4 - X][0.4 - X]} \quad ⇨ \quad 0.25 = \frac{[2X]^2}{[0.4 - X]^2}$$

وبجذر الطرفين وحل المعادله نحصل على : X = 0.08 mol وبالتعويض في التراكيز عند الاتزان :

$[H_2] = 0.4 - X$ ⇨ $[H_2] = 0.4 - 0.08$ ⇨ $[H_2] = 0.32$ mol/L

$[Br_2] = 0.4 - X$ ⇨ $[Br_2] = 0.4 - 0.08$ ⇨ $[Br_2] = 0.32$ mol/L

$[HBr] = 2X$ ⇨ $[HBr] = 2 \times 0.08$ ⇨ $[HBr] = 0.16$ mol/L

تمرين (2 – 5) : للتفاعل الاتي : $2CO_{2(g)} \rightleftharpoons 2CO_{(g)} + O_{2(g)}$ وضع في اناء حجمه لتر 0.8 mol من غاز CO_2 وبدرجه حراره معينه وعند وصول التفاعل الى حالة الاتزان وجد ان نصف كمية الغاز قد تفككت ، احسب K_C ؟

الحل /

بما ان حجم الوعاء 1 لتر ⇦ n = M

	$2CO_{2(g)}$ ⇌	$2CO_{(g)}$ +	$O_{2(g)}$
التراكيز الابتدائيه	0.8	0.0	0.0
التغير في التراكيز	−2X	+2X	+ X
التراكيز عند الاتزان	0.8 – 2X	2X	X

نصف كمية الغاز قد تفككت ⇦ $\frac{0.8}{2} = 0.4$ ⇦ كمية الغاز المتبقية = 0.4

$0.8 - 2X = 0.4$ ⇨ $X = 0.2$ ⇦ أو ⇨ $2X = 0.4$ ⇨ $X = 0.2$

$[CO] = 2X$ ⇨ $[CO] = 2\times 0.2$ ⇨ $[CO] = 0.4$

$[O_2] = X$ ⇨ $[O_2] = 0.2$

$$K_C = \frac{[CO]^2[O_2]}{[CO_2]^2} \Rightarrow K_C = \frac{[0.4]^2[0.2]}{[0.4]^2} \Rightarrow K_C = 0.2$$

تمرين (2 – 6) : في التفاعل الغازي التالي : $2NH_{3(g)} \rightleftharpoons N_{2(g)} + 3H_{2(g)}$ وضعت كميات مختلفه (مولات مختلفه) من H_2 و N_2 في اناء سعته لتر وعند وصول التفاعل لحالة الاتزان وجد ان ماأستهلك من H_2 يساوي 0.3 mol وماتبقى من N_2 يساوي 0.2 mol ماعدد مولات كل من H_2 و N_2 قبل التفاعل ، علماً ان K_C للتفاعل يساوي 200 ؟

الحل /

نفرض α ، β مولات H_2 و N_2 قبل التفاعل على التوالي

	$3H_{2(g)}$ +	$N_{2(g)}$ ⇌	$2NH_{3(g)}$
التراكيز الابتدائيه	α	β	0.0
التغير في التراكيز	−3X	−X	+2 X
التراكيز عند الاتزان	α – 3X	β – X	2X
			0.2

$M = \frac{n}{V}$ ⇨ $M = \frac{n}{1}$ ⇨ $M = n$

$3X = 0.3$ ⇨ $X = 0.1$ mol = M

$\beta - X = 0.2$ ⇨ $\beta - 0.1 = 0.2$ ⇨ $\beta = 0.3$ = $[N_2]$ قبل التفاعل

⇨ عند الاتزان $[H_2] = \alpha - 3X$ ⇨ $[H_2] = \alpha - 3\times 0.1$ ⇨ $[H_2] = \alpha - 0.3$

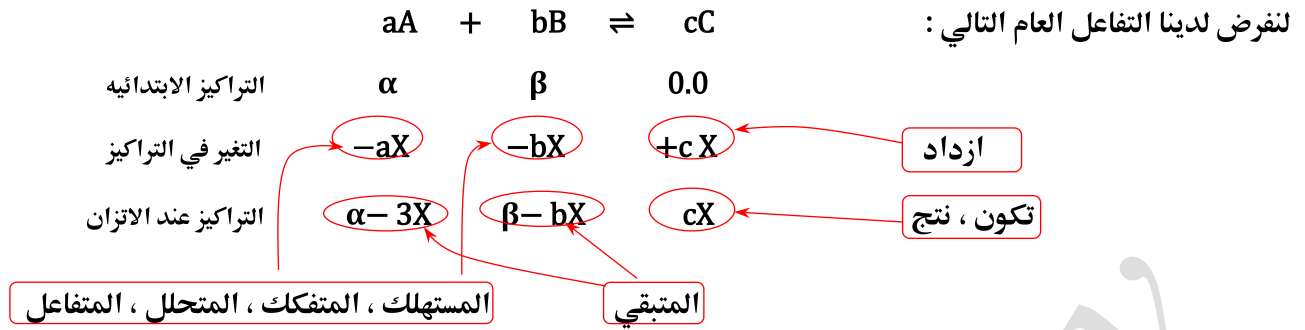
$[NH_3] = 2X$ ⇨ $[NH_3] = 2\times 0.1$ ⇨ $[NH_3] = 0.2$ mol

$[N_2] = 0.2$

$$K_C = \frac{[NH_3]^2}{[H_2]^3[N_2]} \Rightarrow 200 = \frac{[0.2]^2}{[\alpha - 0.3]^3[0.2]} \Rightarrow \alpha = 0.4 = [H_2]$$ قبل التفاعل

ملاحظه : قد ترد مصطلحات كثيره في الاسئله المتعلقه بحسابات ثابت الاتزان يمكن اجمالها وتوضيحها كمايلي :

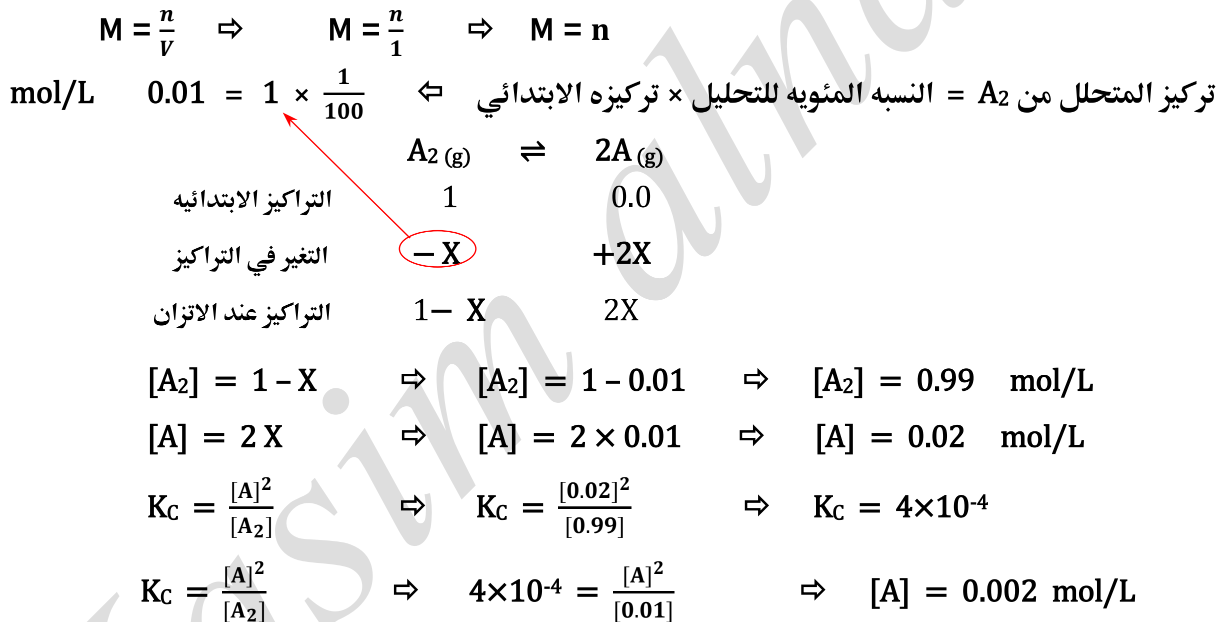
لنفرض لدينا التفاعل العام التالي : $aA + bB \rightleftharpoons cC$



	aA	bB	cC
التراكيز الابتدائيه	α	β	0.0
التغير في التراكيز	−aX	−bX	+c X
التراكيز عند الاتزان	α− 3X	β− bX	cX

سؤال (2 – 18) : للتفاعل المتزن : $A_{2\,(g)} \rightleftharpoons 2A_{(g)}$ وجد انه عند وضع مول من A_2 في اناء التفاعل حجمه لتر واحد عند STP يصل التفاعل حالة الاتزان فوجد انه يتحلل % 1 من A_2 . ماقيمة K_C للتفاعل ، وما تركيز A الذي يكون في حالة اتزان مع 0.01 M من A_2 وعند الظروف نفسها ؟

الحل /



$M = \frac{n}{V}$ ⇨ $M = \frac{n}{1}$ ⇨ $M = n$

تركيز المتحلل من A_2 = النسبه المئويه للتحليل × تركيزه الابتدائي ⇦ $1 \times \frac{1}{100} = 0.01$ mol/L

	$A_{2\,(g)}$	⇌	$2A_{(g)}$
التراكيز الابتدائيه	1		0.0
التغير في التراكيز	− X		+2X
التراكيز عند الاتزان	1− X		2X

$[A_2] = 1 - X$ ⇨ $[A_2] = 1 - 0.01$ ⇨ $[A_2] = 0.99$ mol/L

$[A] = 2X$ ⇨ $[A] = 2 \times 0.01$ ⇨ $[A] = 0.02$ mol/L

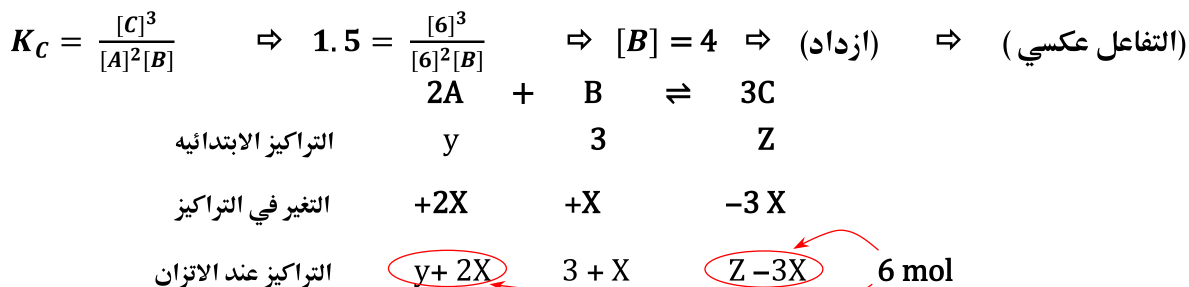
$K_C = \frac{[A]^2}{[A_2]}$ ⇨ $K_C = \frac{[0.02]^2}{[0.99]}$ ⇨ $K_C = 4\times10^{-4}$

$K_C = \frac{[A]^2}{[A_2]}$ ⇨ $4\times10^{-4} = \frac{[A]^2}{[0.01]}$ ⇨ $[A] = 0.002$ mol/L

سؤال (2 – 16) : في التفاعل الافتراضي الغازي التالي : $2A + B \rightleftharpoons 3C$ وفي اناء حجمه لتر واحد وضع 3mol من B مع مولات مختلفه من A , C وعند وصول التفاعل الى حالة الاتزان وجد ان إناء التفاعل يحتوي على 6 mol من C وكذلك 6 mol من A ، ماعدد مولات كل من A , C قبل بدء التفاعل ، علماً ان K_C للتفاعل = 1.5 ؟

الحل /

$K_C = \frac{[C]^3}{[A]^2[B]}$ ⇨ $1.5 = \frac{[6]^3}{[6]^2[B]}$ ⇨ $[B] = 4$ ⇨ (ازداد) ⇨ (التفاعل عكسي)



	2A	+	B	⇌	3C
التراكيز الابتدائيه	y		3		Z
التغير في التراكيز	+2X		+X		−3 X
التراكيز عند الاتزان	y+ 2X		3 + X		Z −3X

ملاحظه : اعتمدنا في تحديد اتجاه التفاعل على الزيادة الحاصلة في تركيز [B] .

$[B] = 3 + X \Rightarrow 4 = 3 + X \Rightarrow X = 1$

$6 = Z - 3X \Rightarrow 6 = Z - 3 \times 1 \Rightarrow Z = 9\ mol \Rightarrow [C]$

$6 = y - 2X \Rightarrow 6 = y - 2 \times 1 \Rightarrow Y = 4\ mol \Rightarrow [A]$

سؤال (2 – 21) : في التفاعل المتزن الغازي : $PCl_{3(g)} + Cl_{2(g)} \rightleftharpoons PCl_{5(g)}$ ، وجد ان ضغط PCl_3 الجزئي في الاناء المغلق ضعفا ضغط Cl_2 الجزئي وعند وصول التفاعل الى موضع الاتزان بدرجه حراره معينه وجد ان ضغط Cl_2 يساوي 1 atm ، فأذا علمت ان K_p للتفاعل يساوي 1/6 فما ضغطا غازي Cl_2 , PCl_3 في بداية التفاعل ؟

الحل /

	$PCl_{3(g)}$	$+ Cl_{2(g)}$	$\rightleftharpoons PCl_{5(g)}$
الضغوط الابتدائيه	2y	y	0.0
التغير في الضغوط	$-X$	$-X$	$+X$
الضغوط عند الاتزان	$2y - X$	$y - X$ (→ 1 atm)	X

$y - X = 1 \Rightarrow X = y - 1$

ضغوط الاتزان:

$P_{PCl_3} = 2y - X \Rightarrow 2y - (y - 1) \Rightarrow y + 1$

$P_{Cl_2} = 1$

$P_{PCl_5} = X \Rightarrow y - 1$

$K_p = \frac{P_{PCl_5}}{P_{Cl_2} \times P_{PCl_3}} \Rightarrow \frac{1}{6} = \frac{y - 1}{(y + 1) \times 1} \Rightarrow y = 1.4$

الضغوط الابتدائيه $\Rightarrow P_{PCl_3} = 2y \Rightarrow 2 \times 1.4 \Rightarrow 2.8\ atm$

$P_{Cl_2} = y \Rightarrow 1.4\ atm$

سؤال (2 – 22) : للتفاعل الغازي الباعث للحراره : $2HBr_{(g)} \rightleftharpoons H_{2(g)} + Br_{2(g)}$ وفي اناء تفاعل حجمه لتر واحد وضعت مولات متساويه من H_2 و Br_2 وضعفها من HBr ، فوجد ان حرارة الاناء ارتفعت لحين استتباب حالة الاتزان ووجد ان الاناء يحتوي على 1 mol من HBr و 2 mol من Br_2 و 2 mol من H_2 ، احسب : تراكيز مكونات الخليط قبل التفاعل ، و ثابت الاتزان K_c ؟

الحل /

بما ان حرارة التفاعل ارتفعت بعد وضع المواد ، وبما أن التفاعل باعث للحرارة اذن التفاعل اتجه نحو الأمام

$M = \frac{n}{V} \Rightarrow M = \frac{n}{1} \Rightarrow M = n$

	$2HBr_{(g)}$	$\rightleftharpoons H_{2(g)}$	$+ Br_{2(g)}$
التراكيز الابتدائيه	2y	y	y
التغير في التراكيز	$-2X$	$+X$	$+X$
التراكيز عند الاتزان	$2y - 2X$ (→ 1 mol)	$y + X$ (→ 2 mol)	$y + X$ (→ 2 mol)

$2y - 2X = 1$, $y + X = 2$ ⇨ وبحل المعادلتين آنياً بالتعويض أو الحذف ⇨ $y = 1.25$

$[H_2] = [Br_2] = y$ ⇨ 1.25 mol/L

$[HBr] = 2y$ ⇨ 2×1.25 ⇨ 2.5 mol/L

$$K_C = \frac{[H_2][Br_2]}{[HBr]^2} \Rightarrow K_C = \frac{2 \times 2}{1^2} \Rightarrow K_C = 4$$

سؤال (إثرائي) : في وعاء حجمه لتر وضع مول واحد من غاز NO_2 بدرجة حراره معينه فوجد ان 40 % من الغاز قد تفكك عند وصوله الى حالة الاتزان احسب K_c للتفاعل الاتي : $2NO_{2(g)} \rightleftharpoons 2NO_{(g)} + O_{2(g)}$ ؟

سؤال (2 – 24) : للتفاعل المتزن : $CO_{2(g)} + H_{2(g)} \rightleftharpoons CO_{(g)} + H_2O_{(g)}$ وفي اناء حجمه لتر واحد تم خلط مولات متساويه من CO_2 و H_2 وبدرجة حراره 2000 K وصل التفاعل الى حالة الاتزان فوجد ان عدد المولات الكليه لخليط الغازات عند الاتزان تساوي 3 mol ، ماتراكيز خليط الاتزان علماً ان ثابت الاتزان K_c يساوي 4 ؟

الحل /

$M = \frac{n}{V}$ ⇨ $M = \frac{n}{1}$ ⇨ $M = n$

	$CO_{2(g)}$ +	$H_{2(g)}$ ⇌	$CO_{(g)}$ +	$H_2O_{(g)}$
التراكيز الابتدائيه	y	y	0.0	0.0
التغير في التراكيز	−X	−X	+X	+X
التراكيز عند الاتزان	y − X	y − X	X	X

→ 3

$n_T = (y - X) + (y - X) + (X) + (X)$

$3 = (y - X) + (y - X) + (X) + (X)$ ⇨ $y = 1.5$

$$K_C = \frac{[CO][H_2O]}{[H_2][CO_2]} \Rightarrow 4 = \frac{X^2}{(1.5 - X)^2} \Rightarrow X = 1$$

$[CO] = [H_2O] = X$ ⇨ 1 mol

$[H_2] = [CO_2] = y - X = 1.5 - 1$ ⇨ 0.5 mol

سؤال (2 – 26) : وضع 4 g من غاز HF في وعاء مغلق حجمه 2L عند درجة حراره 27 °C وترك في الوعاء المغلق يتفكك حتى تم الاتزان الكيميائي حسب المعادله الاتيه : $2HF_{(g)} \rightleftharpoons H_{2(g)} + F_{2(g)}$ فأذا كان K_p للتفاعل يساوي 1.21 ، احسب الضغط الجزئي لغاز HF عند الاتزان علماً بأن الكتله الموليه للغاز تساوي 20 g/mol ؟

الحل /

$n = \frac{m}{M}$ ⇨ $n = \frac{4}{20}$ ⇨ $n = 0.2$ mol , 27 °C $\xrightarrow{+273}$ 300 K

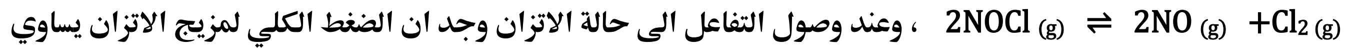
$PV = nRT$ ⇨ $P \times 2 = 0.2 \times 0.082 \times 300$ ⇨ $P = 2.46$ atm

	$2HF_{(g)}$ ⇌	$H_{2(g)}$ +	$F_{2(g)}$
الضغوط الابتدائيه	2.46	0.0	0.0
التغير في الضغوط	−2X	+X	+X
الضغوط عند الاتزان	2.46 − 2X	X	X

$$K_p = \frac{P_{H_2} \times P_{F_2}}{(P_{HF})^2} \Rightarrow 1.21 = \frac{X^2}{(2.46-2X)^2} \Rightarrow X = 0.85 \text{ atm}$$

$$P_{HF} = 2.46 - 2X \Rightarrow P_{HF} = 2.46 - 2\times0.85 \Rightarrow P_{HF} = 0.76 \text{ atm}$$

سؤال (2 – 11) : عند تسخين غاز NOCl النقي الى درجة حرارة معينة في اناء مغلق حجمه لتر يتحلل حسب المعادله :



$2NOCl_{(g)} \rightleftharpoons 2NO_{(g)} + Cl_{2(g)}$ ، وعند وصول التفاعل الى حالة الاتزان وجد ان الضغط الكلي لمزيج الاتزان يساوي 1 atm والضغط الجزئي لغاز NOCl يساوي 0.4 atm احسب :

1 – الضغط الجزئي لغازي NOCl قبل التحلل 2– ثابت الاتزان K_P للتفاعل عند الحراره نفسها ؟

الحل/

	$2NOCl_{(g)}$	$\rightleftharpoons$ $2NO_{(g)}$	+ $Cl_{2(g)}$
التراكيز الابتدائيه	y	0.0	0.0
التغير في التراكيز	−2X	+2X	+X
التراكيز عند الاتزان	y – 2X	2X	X

(مجموع التراكيز عند الاتزان = 1 ، و y – 2X = 0.4 atm)

$$P_T = P_{NOCl} + P_{NO} + P_{Cl_2} \Rightarrow 1 = 0.4 + 2X + X \Rightarrow X = 0.2$$

$$y - 2X = 0.4 \Rightarrow y - 2(0.2) = 0.4 \Rightarrow y = 0.8 \text{ atm}$$

$$P_{NO} = 2X \Rightarrow P_{NO} = 2\times0.2 \Rightarrow P_{NO} = 0.4 \text{ atm}$$

$$P_{Cl_2} = X \Rightarrow P_{Cl_2} = 0.2 \text{ atm}$$

$$K_p = \frac{(P_{NO})^2 \times P_{Cl_2}}{(P_{NOCl})^2} \Rightarrow K_p = \frac{(0.4)^2 \times 0.2}{(0.4)^2} \Rightarrow K_p = 0.2$$

العلاقة بين ثابتي الاتزان K_C و K_P :

يرتبط الثابتين K_C و K_C مع بعضهما حسب العلاقتين التاليتين حيث يمكن ايجاد كل منهما بدلالة الاخر :

$$K_P = K_C(RT)^{\Delta n_g} \quad , \quad K_C = K_P(RT)^{-\Delta n_g}$$

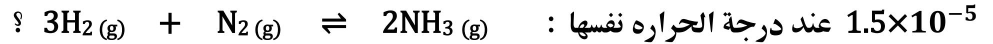
$$\Delta n_g = = \Sigma n_g \text{ (products)} - \Sigma n_g \text{ (reactants)}$$

عندما $\Delta n_g = 0$ ⇦ $K_C = K_P$

عندما $\Delta n_g > 0$ ⇦ $K_C < K_P$

عندما $\Delta n_g < 0$ ⇦ $K_C > K_P$

$R = 0.082$ L.atm/K.mol


تمرين (2 – 7) : احسب قيمة K_C للتفاعل المتزن التالي عند 500 °C ، اذا علمت ان قيمة K_P للتفاعل تساوي 1.5×10^{-5} عند درجة الحراره نفسها : $2NH_{3\,(g)} \rightleftharpoons N_{2\,(g)} + 3H_{2\,(g)}$ ؟

الحل /

$500\ °C \xrightarrow{+273} 773\ K$

$\Delta n_g = \Sigma n_g\ (products) - \Sigma n_g\ (reactants) \Rightarrow \Delta n_g = 2 - 4 \Rightarrow \Delta n_g = -2$

$K_C = K_P(RT)^{-\Delta n_g} \Rightarrow K_C = 1.5\times10^{-5}\,(0.082\times773)^{-(-2)} \Rightarrow K_C = 0.06$

تمرين (2 – 8) : اذا كانت K_C تساوي 1.6 عند 1000 °C بالنسبه للتفاعل الاتي : $2CO_{(g)} \rightleftharpoons CO_{2\,(g)} + C_{(s)}$ ، احسب ضغط CO الجزئي في حالة الاتزان عندما يكون الضغط الجزئي في تلك الحاله لغاز CO_2 يساوي 0.6 atm ؟

الحل /

$1000\ °C \xrightarrow{+273} 1273\ K$

$\Delta n_g = \Sigma n_g\ (products) - \Sigma n_g\ (reactants) \Rightarrow \Delta n_g = 2 - 1 \Rightarrow \Delta n_g = 1$

$K_P = K_C(RT)^{\Delta n_g} \Rightarrow K_P = 1.6\ (0.082\times1273)^{(1)} \Rightarrow K_P = 167$

$K_P = \frac{P^2_{CO}}{P_{CO_2}} \Rightarrow 167 = \frac{P^2_{CO}}{0.6} \Rightarrow P^2_{CO} = 100.2 \Rightarrow P_{CO} = 10\ atm$

سؤال (2 – 12) : التفاعل التالي يجري بدون عامل مساعد : $2NO_{2\,(g)} \rightleftharpoons N_2O_{4\,(g)}$ وعند وصول التفاعل الى حالة الاتزان وجد ان الضغوط الجزئيه : $P_{NO_2} = 1.56\ atm$ و $P_{N_2O_4} = 0.377\ atm$ عند درجة حراره 100 °C ، احسب :

1) K_c , K_p 2) ماذا يحدث للضغوط الجزئيه للغازات في خليط الاتزان بعد اضافة العامل المساعد ؟

الحل /

$K_P = \frac{P^2_{NO_2}}{P_{N_2O_4}} \Rightarrow K_P = \frac{(1.56)^2}{0.366} \Rightarrow K_P = 6.46$

$\Delta n_g = \Sigma n_g\ (products) - \Sigma n_g\ (reactants)$

$\Delta n_g = 2 - 1 \Rightarrow \Delta n_g = 1$, $100\ °C \xrightarrow{+273} 373\ K$

$K_C = K_P(RT)^{-\Delta n_g} \Rightarrow K_C = 6.46\ (0.082\times373)^{-(1)} \Rightarrow K_C = 0.21$

عند اضافة العامل المساعد فان الضغوط الجزئية للغازات لا تتأثر .لأن العامل المساعد فقط يقلل من زمن وصول التفاعل الى حالة الاتزان.

سؤال (2 – 13) : التفاعل المتزن : $2B_{(g)} \rightleftharpoons A_{(g)}$ من خلال الجدول الاتي احسب K_c , K_p للتفاعل بدرجات الحراره المختلفه ثم بين هل ان التفاعل ماص أم باعث للحراره :

	[A] mol/L	[B] mol/L	درجة الحراره / °C
1	0.0125	0.843	200
2	0.171	0.764	300
3	0.250	0.724	400

الحل /

$$\Delta n_g = \Sigma n_g \ (products) - \Sigma n_g \ (reactants) \Rightarrow \Delta n_g = 2 - 1 \Rightarrow 1$$

$$K_{C1} = \frac{[B]^2}{[A]} = \frac{[0.843]^2}{[0.0125]} = 56.85 \quad ; \quad 200\ °C \xrightarrow{+273} 473\ K$$

$$K_{P1} = K_C(RT)^{\Delta n_g} \Rightarrow K_{P1} = 56.84\ (0.082 \times 300)^{(1)} \Rightarrow K_{P1} = 2204.6$$

$$K_{C2} = \frac{[B]^2}{[A]} = \frac{[0.764]^2}{[0.171]} = 3.41 \quad ; \quad 300\ °C \xrightarrow{+273} 573\ K$$

$$K_{P2} = K_C(RT)^{\Delta n_g} \Rightarrow K_{P2} = 3.41\ (0.082 \times 573)^{(1)} \Rightarrow K_{P2} = 160.3$$

$$K_{C3} = \frac{[B]^2}{[A]} = \frac{[0.724]^2}{[0.250]} = 2.09 \quad ; \quad 400\ °C \xrightarrow{+273} 673\ K$$

$$K_{P3} = K_C(RT)^{\Delta n_g} \Rightarrow K_{P3} = 2.09\ (0.082 \times 673)^{(1)} \Rightarrow K_{P3} = 115.3$$

يمكن التكهن فيما اذا كان التفاعل باعث ام ماص للحراره بطريقتين :

1- نلاحظ من الجدول المذكور في السؤال أن تركيز المواد الناتجة يقل كلما ازدادت درجة الحرارة في حين يزداد تركيز المواد المتفاعلة اذن التفاعل انزاح بالاتجاه الخلفي بزيادة درجة الحرارة اي انزاح نحو الماص لذا فالتفاعل الامامي باعث للحرارة

2- نلاحظ ان قيمة ثابت الاتزان تقل كلما ارتفعت درجة الحراره بمعنى آخر تراكيز المواد الناتجه تقل في حين تزداد تراكيز المواد المتفاعله أي ان اتجاه التفاعل خلفي ، وبما ان القاعده تقول : (بارتفاع درجة الحراره يترجح التفاعل الماص) يمكن الاستنتاج ان التفاعل الخلفي ماص للحراره والتفاعل الامامي باعث للحراره .

سؤال (2 – 19) : للتفاعل المتزن الاتي : $aB_{(g)} \rightleftharpoons 3A_{(g)}$ وجد ان ثابت الاتزان K_c يساوي 147.6 وبدلالة K_p يساوي 6 بدرجة حراره 27 °C جد قيمة a في المعادله ؟

الحل /

$$\Delta n_g = \Sigma n_g \ (products) - \Sigma n_g \ (reactants)$$

$$\Delta n_g = a - 3 \Rightarrow \quad , \quad 27\ °C \xrightarrow{+273} 300\ K$$

$$K_C = K_P(RT)^{-\Delta n_g} \Rightarrow 147.6 = 6\ (0.082 \times 300)^{-(a-3)} \Rightarrow \frac{147.6}{6} = (0.082 \times 300)^{-(a-3)}$$

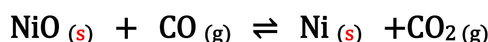
$24.6 = (24.6)^{3-a}$ ⇨ اذا تساوت الاساسات تساوت الاسس ⇨ $1 = 3 - a$ ⇨ $a = 2$

سؤال (2 – 20) : للتفاعل المتزن : $NiO_{(s)} + CO_{(g)} \rightleftharpoons Ni_{(s)} + CO_{2\,(g)}$ بدرجة حراره 272 °C وصل التفاعل حالة الاتزان فوجد ان ضغط غاز CO في الفرن يساوي 304 Toor والضغط الكلي يساوي 1 atm ، ماثابت الاتزان K_c ؟

الحل /

$$P_{CO} \Rightarrow 304\ Toor \xrightarrow{\div 760} 0.4\ atm$$

$$P_T = P_{CO} + P_{CO_2} \Rightarrow 1 = 0.4 + P_{CO_2} \Rightarrow P_{CO_2} = 0.6\ atm$$



$$NiO_{(s)} + CO_{(g)} \rightleftharpoons Ni_{(s)} + CO_{2\,(g)}$$

$$K_p = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} \Rightarrow K_p = \frac{0.6}{0.4} \Rightarrow K_p = 1.5$$

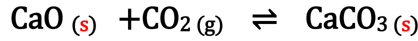
$$\Delta n_g = \Sigma\, n_g \ (products) - \Sigma\, n_g \ (reactants)$$

$$\Delta n_g = 1 - 1 \ \Rightarrow \ \Delta n_g = 0 \ \Rightarrow \ K_C = K_P(RT)^{-\Delta n_g}$$

$$K_C = K_P(RT)^{-0} \ \Rightarrow \ K_C = K_P \ \Rightarrow \ K_C = 1.5$$

سؤال (2 – 25) : للتفاعل المتزن غير المتجانس : $CaO_{(s)} + CO_{2(g)} \rightleftharpoons CaCO_{3(s)}$ بدرجة حراره 800 ℃ وجد ان ضغط CO_2 عند الاتزان يساوي 0.235 atm ، احسب K_c للتفاعل عند درجة الحراره نفسها ؟

الحل /



$$CaO_{(s)} + CO_{2(g)} \rightleftharpoons CaCO_{3(s)}$$

$$K_p = \frac{1}{P_{CO_2}} \ \Rightarrow \ K_p = \frac{1}{0.235} \ \Rightarrow \ K_p = 4.26$$

$$\Delta n_g = \Sigma\, n_g \ (products) - \Sigma\, n_g \ (reactants)$$

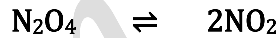
$$\Delta n_g = 0 - 1 \ \Rightarrow \ \Delta n_g = -1 \ , \ 800\,℃ \xrightarrow{+273} 1073\,K$$

$$K_C = K_P(RT)^{-\Delta n_g} \ \Rightarrow \ K_C = 4.26(0.082 \times 1073)^{-(-1)} \ \Rightarrow \ K_C = 374.8$$

سؤال (2 – 27) : اذا كانت درجة تفكك مول واحد من N_2O_4 الى NO_2 هي 20% عند درجة حراره 27 ℃ وضغط 1 atm وفي إناء حجمه لتر واحد ، احسب قيمة K_p للتفاعل ؟ (معلومه : درجة التفكك = الجزء على الكل × 100)

الحل /

$$M = \frac{n}{V} \ \Rightarrow \ M = \frac{n}{1} \ \Rightarrow \ M = n$$



	N_2O_4	$\rightleftharpoons$	$2NO_2$
التراكيز الابتدائيه	1		0.0
التغير في التراكيز	$-X$		$+2X$
التراكيز عند الاتزان	$1 - X$		$2X$

$$20\,\% \ of \ 1 \ \Rightarrow \ \frac{20}{100} \times 1 = 0.2$$

$$[N_2O_4] = 1 - X \ \Rightarrow \ [N_2O_4] = 1 - 0.2 \ \Rightarrow \ [N_2O_4] = 0.8\ M$$

$$[NO_2] = 2X \ \Rightarrow \ [NO_2] = 2 \times 0.2 \ \Rightarrow \ [NO_2] = 0.4\ M$$

$$K_C = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} \ \Rightarrow \ K_C = \frac{[0.4]^2}{[0.8]} \ \Rightarrow \ K_C = 0.2$$

$$\Delta n_g = \Sigma\, n_g \ (products) - \Sigma\, n_g \ (reactants)$$

$$\Delta n_g = 2 - 1 \ \Rightarrow \ \Delta n_g = 1 \ , \ 27\,℃ \xrightarrow{+273} 300\,K$$

$$K_P = K_C(RT)^{\Delta n_g} \ \Rightarrow \ K_P = 0.2(0.082 \times 300)^{(1)} \ \Rightarrow \ K_C = 4.92$$

((خيرٌ لك أن تسأل مرتين من أن تخطئ مرة واحدة))

اهمية ثابت الاتزان :

اولاً : تحديد اتجاه التفاعل :

1- اذا كانت قيمة ثابت الاتزان كبيرة جداً (اكبربكثير من الواحد) دل ذلك على إن تركيز المواد الناتجة يكون كبيراً جداً(عند الاتزان) ، ويعني ذلك إن التفاعل يسير في اتجاه واحد تقريباً هو الاتجاه الامامي (باتجاه تكوين النواتج) ، وهذا مفيد اقتصادياً .

2- اذا كانت قيمة ثابت الاتزان صغيره جداً (اقل بكثير من الواحد) دل ذلك على إن تركيز المواد الناتجة يكون صغيرا جداً(عند الاتزان) ، ويعني ذلك إن التفاعل يسير في اتجاه واحد تقريباً هو الاتجاه الخلفي (باتجاه المتفاعلات) ، وهذا غير مفيد اقتصادياً .

3- اذا كانت قيمة ثابت الاتزان تساوي أو تقارب الواحد دل ذلك على إن تركيز المواد الناتجة يكاد يكون مساوي تقريباً لتركيز المواد الناتجة وان التفاعل يسير بكلا الاتجاهين بنفس السرعه (حالة الاتزان).

ملاحظه : عندما يذكر في السؤال ....في التفاعل المتزن الباعث أو الماص للحراره فأن التفاعل المقصود هو الامامي وليس الخلفي

ثانياً : بيان العلاقه بين ثابت الاتزان وطريقة كتابة المعادله :

هناك علاقه مباشره بين قيمة ثابت الاتزان وطريقة كتابة المعادله وحسب القواعد التاليه :

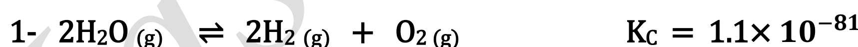
1- اذا عكس اتجاه التفاعل فأن ثابت الاتزان الجديد يصبح مقلوب ثابت الاتزان القديم : ⇦ $K_2 = \frac{1}{K_1}$

2- اذا ضربت معادله تفاعل ما بعدد معين (n) فأن ثابت الاتزان الجديد يساوي قيمة ثابت الاتزان القديم مرفوع الى أُس ذلك العدد : ⇦ $K_2 = (K_1)^n$

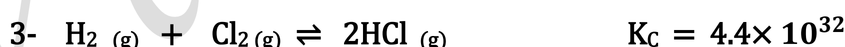
3- اذا كان التفاعل ناتج من مجموع عدد من التفاعلات فأن ثابت الاتزان للتفاعل الكلي يساوي حاصل ضرب ثوابت الاتزان لكل التفاعلات: ⇦ $K_T = K_1 \times K_2 \times K_3$.

انتبه : راجع الفصل الاول (الثرموديناميك) موضوع قانون هيس وقارن بين قواعده وبين ماورد اعلاه ، لاحظ الاختلافات !!

تمرين (2 – 9) :من قيم ثوابت الاتزان K_C لكل من التفاعلات الاتيه تنبأ بحالة الاتزان لها :


1- $2H_2O_{(g)} \rightleftharpoons 2H_{2(g)} + O_{2(g)}$ $\quad K_C = 1.1\times 10^{-81}$


2- $2CO_{(g)} + Cl_{2(g)} \rightleftharpoons 2COCl_{2(g)}$ $\quad K_C = 0.99$


3- $H_{2(g)} + Cl_{2(g)} \rightleftharpoons 2HCl_{(g)}$ $\quad K_C = 4.4\times 10^{32}$

الحل /

1- قيمة ثابت الاتزان صغيرة جداً اي أن كمية النواتج قليلة جداً لدرجة يمكن اعتبار هذا التفاعل لايحدث من الناحية العملية .

2- قيمة ثابت الاتزان قريبة للعدد واحد وهذا يعني ان تراكيز المواد الناتجة والمواد المتفاعلة عند حالة الاتزان تكاد تكون متقاربة .

3- قيمة ثابت الاتزان كبيرة جداً أي أن كمية النواتج كبيرة جداً ، وأن التفاعل قد اقترب من التمام لذا من الناحية العملية نستطيع القول ان هذا التفاعل يكاد يكون تاماً .

تمرين (2 – 10) : للتفاعل : $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$ ثابت الاتزان له $K_P = 0.39$ بدرجة حراره 227 °C فما قيمة K_C للتفاعل : $2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$ بدرجة الحراره نفسها ؟

الحل /

$$227\ °C \xrightarrow{+273} 500\ K$$

$$\Delta n_g = \Sigma n_g\ (products) - \Sigma n_g\ (reactants) \Rightarrow \Delta n_g = 1 - 2 \Rightarrow \Delta n_g = -1$$

$$K_C = K_P(RT)^{-\Delta n_g} \Rightarrow K_C = 0.39 \times (0.082 \times 500)^{-(-1)} \Rightarrow K_{C1} = 16$$

تمرين (2 – 11) : للتفاعل الغازي : $3H_{2\,(g)} + N_{2\,(g)} \rightleftharpoons 2NH_{3\,(g)}$ وبدرجة حراره معينه وجد ان خليط الاتزان يحتوي على 0.02 M من NH_3 و 0.1 M من N_2 و H_2 ، ما ثابت الاتزان K_C للتفاعل الاتي : $NH_{3\,(g)} \rightleftharpoons \frac{3}{2}H_{2\,(g)} + \frac{1}{2}N_{2\,(g)}$ ؟

الحل /

$$K_C = \frac{[NH_3]^2}{[H_2]^3[N_2]} \Rightarrow K_C = \frac{[0.02]^2}{[0.1]^3[0.1]} \Rightarrow K_C = 4$$

التفاعل الثاني هو ناتج من عكس التفاعل الاول وقسمته على 2 (أو ضربه × $\frac{1}{2}$) لذا يجب قلب ثابت الاتزان الاول ورفعه الى أُس $\frac{1}{2}$

$$K_{C2} = (K_{C1})^{\frac{1}{2}} \Rightarrow K_{C2} = (\tfrac{1}{4})^{\frac{1}{2}} \Rightarrow K_{C2} = 0.5$$

تمرين (2 – 12) : وضع مول واحد من HBr في وعاء مغلق حجمه لتر واحد وبدرجه حراره معينه وصل التفاعل الغازي الى حالة الاتزان فوجد ان المتكون من غاز البروم 0.2 mol حسب التفاعل الاتي : $2HBr \rightleftharpoons H_2 + Br_2$ فما عدد مولات غاز HBr في خليط الاتزان لاناء آخر حجمه 1 L الناتج من خلط غازي البروم والهيدروجين بكميات 2.0 mol لكل منهما ؟

الحل /

	$2HBr$	$\rightleftharpoons$	H_2	+	Br_2	
التراكيز الابتدائيه	1		0.0		0.0	
التغير في التراكيز	$-2X$		$+X$		$+X$	0.2 mol
التراكيز عند الاتزان	$1 - 2X$		$+X$		$+X$	

$$[H_2] = [Br_2] = X = 0.2\ mol$$

$$[HBr] = 1 - 2X \Rightarrow [HBr] = 1 - 2\times0.2 \Rightarrow [HBr] = 0.6\ mol$$

$$K_{C1} = \frac{[H_2][Br_2]}{[HBr]^2} \Rightarrow K_{C1} = \frac{[0.2][0.2]}{[0.6]^2} \Rightarrow K_{C1} = \frac{1}{9}$$

$$K_{C2} = 9 \Rightarrow H_{2\,(g)} + Br_{2\,(g)} \rightleftharpoons 2HBr_{(g)}$$

	$H_{2\,(g)}$	$Br_{2\,(g)}$	$2HBr_{(g)}$
التراكيز الابتدائيه	2	2	0
التغير في التراكيز	$-X$	$-X$	$+2X$
التراكيز عند الاتزان	$2 - X$	$2 - X$	$2X$

$$K_C = \frac{[HBr]^2}{[H_2][Br_2]} \Rightarrow 9 = \frac{[2X]^2}{[2 - X][2 - X]} \xrightarrow{\text{جذر الطرفين وحل المعادله}} X = 1.2\ mol/L$$

$$[HBr] = 2X \Rightarrow [HBr] = 2\times1.2 \quad [HBr] = 2.4\ mol/L$$

تمرين (2 – 13) : للتفاعل وجد ان ثابت الاتزان للضغوط الجزئيه بدرجة حراره 2000 K لكل من التفاعلات الاتيه :



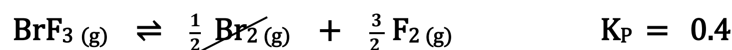
$\frac{1}{2}Br_{2\,(g)} + \frac{1}{2}F_{2\,(g)} \rightleftharpoons BrF_{(g)}$ $\qquad K_P = 150$



$\frac{1}{2}Br_{2\,(g)} + \frac{3}{2}F_{2\,(g)} \rightleftharpoons BrF_{3\,(g)}$ $\qquad K_P = 2.5$

احسب ثابت الاتزان Kc للتفاعل : $BrF_{3\,(g)} \rightleftharpoons BrF_{(g)} + F_{2\,(g)}$ ؟

الحل / تقلب المعادله الثانيه لتصبح كمايلي وتجمع مع المعادله الاولى :



$BrF_{3\,(g)} \rightleftharpoons \frac{1}{2}Br_{2\,(g)} + \frac{3}{2}F_{2\,(g)}$ $\qquad K_P = 0.4$



$\frac{1}{2}Br_{2\,(g)} + \frac{1}{2}F_{2\,(g)} \rightleftharpoons BrF_{(g)}$ $\qquad K_P = 150$



$BrF_{3\,(g)} \rightleftharpoons BrF_{(g)} + F_{2\,(g)}$ $\qquad K_P = 0.4 \times 150 \Rightarrow 60$

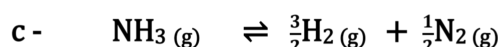
$\Delta n_g = \Sigma\, n_g\ (products) - \Sigma\, n_g\ (reactants) \Rightarrow \Delta n_g = 2 - 1 \Rightarrow \Delta n_g = 1$

$K_C = K_P(RT)^{-\Delta n_g} \Rightarrow K_C = 60 \times (0.082 \times 2000)^{(-1)} \Rightarrow K_{C1} = 0.366$

سؤال (2 – 14) : يتزن التفاعل الاتي : $3H_{2\,(g)} + N_{2\,(g)} \rightleftharpoons 2NH_{3\,(g)}$ عند درجة حراره 377 ℃ وقيمة ثابت الاتزان $K_{C1} = 1.96$ احسب قيم ثوابت الاتزان للتفاعلات الاتيه وبنفس درجة الحراره :



a - $2NH_{3\,(g)} \rightleftharpoons 3H_{2\,(g)} + N_{2\,(g)}$ $\qquad$ b - $\frac{3}{2}H_{2\,(g)} + \frac{1}{2}N_{2\,(g)} \rightleftharpoons NH_{3\,(g)}$



c - $NH_{3\,(g)} \rightleftharpoons \frac{3}{2}H_{2\,(g)} + \frac{1}{2}N_{2\,(g)}$

الحل /

a - $K_{C2} = \frac{1}{K_{C1}} \Rightarrow K_{C2} = \frac{1}{1.96} \Rightarrow K_{C2} = 0.51$

b - $K_{C3} = (K_{C1})^{\frac{1}{2}} \Rightarrow K_{C3} = (1.96)^{\frac{1}{2}} \Rightarrow K_{C3} = \sqrt{1.96} \Rightarrow K_{C3} = 1.4$

c - $K_{C4} = (\frac{1}{K_{C1}})^{\frac{1}{2}} \Rightarrow K_{C4} = (\frac{1}{1.96})^{\frac{1}{2}} \Rightarrow K_{C4} = \sqrt{\frac{1}{1.96}} \Rightarrow K_{C4} = 0.7$

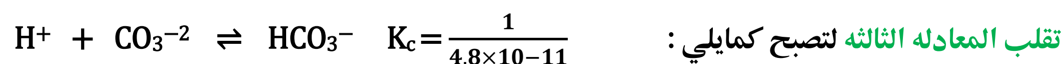
سؤال (2 – 15) : ثابت الاتزان Kc يساوي 4.2×10^{-7} للتفاعل المتزن : $CO_{2\,(g)} + H_2O \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$

و ثابت الاتزان Kc يساوي 4.7×10^{-9} للتفاعل المتزن : $CaCO_{3\,(s)} \rightleftharpoons CO_3^{-2} + Ca^{+2}$

و ثابت الاتزان Kc يساوي 4.8×10^{-11} للتفاعل المتزن : $HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{-2}$

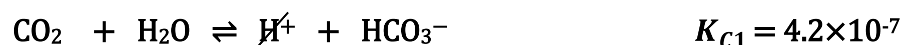
فما ثابت الاتزان Kc للتفاعل المتزن : $CO_2 + CaCO_{3\,(s)} + H_2O \rightleftharpoons Ca^{+2} + 2HCO_3^-$ ؟

الحل /



تقلب المعادله الثالثه لتصبح كمايلي : $H^+ + CO_3^{-2} \rightleftharpoons HCO_3^-$ $\quad K_c = \frac{1}{4.8\times10{-11}}$

ثم تجمع مع المعادلتين الاولى والثانيه :



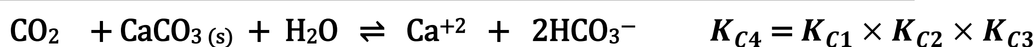
$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$ $\qquad K_{C1} = 4.2\times10^{-7}$



$CaCO_{3\,(s)} \rightleftharpoons CO_3^{-2} + Ca^{+2}$ $\qquad K_{C2} = 4.7\times10^{-9}$



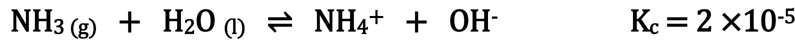
$H^+ + CO_3^{-2} \rightleftharpoons HCO_3^-$ $\qquad K_{C3} = \frac{1}{4.8\times10{-11}}$

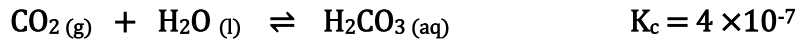


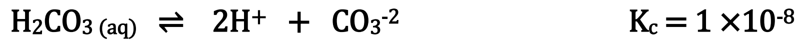
$CO_2 + CaCO_{3\,(s)} + H_2O \rightleftharpoons Ca^{+2} + 2HCO_3^-$ $\qquad K_{C4} = K_{C1} \times K_{C2} \times K_{C3}$

$K_{C4} = 4.2 \times 10^{-7} \times 4.7 \times 10^{-9} \times \frac{1}{4.8\times10{-11}} \Rightarrow K_{C4} = 4.1 \times 10^{-5}$

سؤال (اثرائي) : احسب K_c للتفاعل المتزن : $CO_{2\,(g)} + H_2O_{(l)} + 2NH_{3\,(g)} \rightleftharpoons 2NH_4^+ + CO_3^{-2}$ من المعلومات :


$NH_{3\,(g)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$ $\qquad K_c = 2\times10^{-5}$

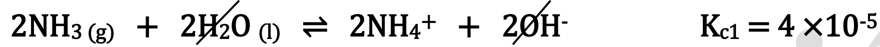

$CO_{2\,(g)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_2CO_{3\,(aq)}$ $\qquad K_c = 4\times10^{-7}$

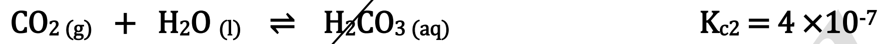

$H_2CO_{3\,(aq)} \rightleftharpoons 2H^+ + CO_3^{-2}$ $\qquad K_c = 1\times10^{-8}$


$H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ $\qquad K_c = 1\times10^{-14}$

الحل /

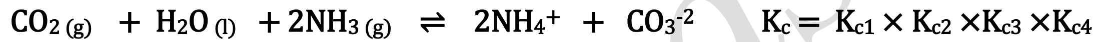
تضرب المعادله الاولى × 2 ، و تقلب المعادله الرابعه وتضرب × 2 ، وتبقى المعادله الثانيه والثالثه على حالها ، ثم نجمع المعادلات الناتجه مع بعض وكمايلي :


$2NH_{3\,(g)} + 2H_2O_{(l)} \rightleftharpoons 2NH_4^+ + 2OH^-$ $\qquad K_{c1} = 4\times10^{-5}$


$CO_{2\,(g)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_2CO_{3\,(aq)}$ $\qquad K_{c2} = 4\times10^{-7}$


$H_2CO_{3\,(aq)} \rightleftharpoons 2H^+ + CO_3^{-2}$ $\qquad K_{c3} = 1\times10^{-8}$


$2H^+ + 2OH^- \rightleftharpoons 2H_2O_{(l)}$ $\qquad K_{c4} = 1\times10^{+28}$


$CO_{2\,(g)} + H_2O_{(l)} + 2NH_{3\,(g)} \rightleftharpoons 2NH_4^+ + CO_3^{-2}$ $\qquad K_c = K_{c1}\times K_{c2}\times K_{c3}\times K_{c4}$

$K_c = K_{c1}\times K_{c2}\times K_{c3}\times K_{c4}$

$K_c = 4\times10^{-5}\times4\times10^{-7}\times1\times10^{-8}\times1\times10^{+28}$ ⇨ $K_c = 16000$

سؤال (2 - 29) : وجد ان ثابت الاتزان بدلالة الضغوط الجزئيه K_p بدرجة حرارة $1000\ K$ للتفاعلات :


$C_{(s)} + \frac{1}{2}O_{2\,(g)} \rightleftharpoons CO_{(g)}$ $\qquad K_p = 2.9\times10^{10}$


$C_{(s)} + O_{2\,(g)} \rightleftharpoons CO_{2\,(g)}$ $\qquad K_p = 5\times10^{20}$

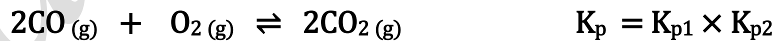
احسب ثابت الاتزان K_c للتفاعل : $2CO_{(g)} + O_{2\,(g)} \rightleftharpoons 2CO_{2\,(g)}$ ؟

الحل /

تقلب المعادله الاولى وتضرب × 2 ، وتضرب المعادله الثانيه × 2 ، ثم نجمع المعادلات الناتجه مع بعض وكمايلي :


$2CO_{(g)} \rightleftharpoons 2C_{(s)} + O_{2\,(g)}$ $\qquad K_{p1} = (\frac{1}{2.9\times10^{10}})^2$


$2C_{(s)} + 2O_{2\,(g)} \rightleftharpoons 2CO_{2\,(g)}$ $\qquad K_{p2} = (5\times10^{20})^2$


$2CO_{(g)} + O_{2\,(g)} \rightleftharpoons 2CO_{2\,(g)}$ $\qquad K_p = K_{p1}\times K_{p2}$

$K_p = K_{p1}\times K_{p2}$

$K_p = (\frac{1}{2.9\times1010})^2\times(5\times10^{20})^2$ ⇨ $K_p = 2.97\times10^{20}$

$\Delta n_g = \Sigma n_g\ (products) - \Sigma n_g\ (reactants)$ ⇨ $\Delta n_g = 2-3$ ⇨ $\Delta n_g = -1$

$K_C = K_P(RT)^{-\Delta n_g}$ ⇨ $K_C = 2.97\times10^{10}\times(0.082\times1000)^{-(-1)}$ ⇨ $K_C = 2.4\times10^{22}$

((خيرلك أن تسأل مرتين من أن تخطئ مرة واحدة))

حاصل التفاعل (Q) :

هو قيمه افتراضيه (وهميه) لثابت الاتزان K_C يمكن ان تحسب في أي لحظه من التفاعل بنفس العلاقه المستعمله في حساب ثابت الاتزان ويمكن بواسطتها التنبؤ بحالة الاتزان (الحقيقيه) وبالتالي معرفة اتجاه التفاعل .

ملاحظه : ليس بالضروره ان تكون التراكيز المستخدمه في حاصل التفاعل (Q) هي نفسها عند الاتزان وان قيمة حاصل التفاعل قد تكون اكبر أو اصغر أو تساوي ثابت الاتزان K_C .

أما كيفية التنبؤ بحالة الاتزان ومعرفة اتجاه سير التفاعل :

1- اذا كانت $Q = K_C$ فأن النظام في حالة الاتزان .

2- اذا كانت $Q > K_C$ فأن النظام ليس في حالة الاتزان وان تراكيز النواتج اعلى من تراكيزها عند الاتزان وهي سوف تتناقص للوصول الى حالة الاتزان اي ان سير التفاعل سوف يتجه من اليمين الى اليسار (بالاتجاه الخلفي) .

3- اذا كانت $Q < K_C$ فأن النظام ليس في حالة الاتزان وان تراكيز النواتج اقل من تراكيزها عند الاتزان وهي سوف تتزايد للوصول الى حالة الاتزان اي ان سير التفاعل سوف يتجه من اليسار الى اليمين (بالاتجاه الامامي) .

ملاحظه : يمكن ايجاد قيمة حاصل التفاعل ايضاً من قيم الضغوط الجزئيه كما هو الحال في ايجاد K_P .

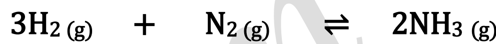
تمرين (2 – 14) : للتفاعل الغازي : $3H_{2\,(g)} + N_{2\,(g)} \rightleftharpoons 2NH_{3\,(g)}$ ثابت الاتزان K_C له يساوي 9 :

1) هل ان مزيج مكون من 2 mol من كل من الغازات N_2 , H_2 , NH_3 في وعاء مغلق حجمه 1 L يمثل حالة اتزان ولماذا ؟

2) لو افترضنا ان المزيج غير متزن ، ماحجم الاناء اللازم لجعله متزناً ؟

الحل /

1) $M = \frac{n}{V}$ ⇨ $M = \frac{n}{1}$ ⇨ $M = n$



$$3H_{2\,(g)} + N_{2\,(g)} \rightleftharpoons 2NH_{3\,(g)}$$

$Q = \frac{[NH_3]^2}{[H_2]^3[N_2]}$ ⇨ $Q = \frac{[2]^2}{[2]^3[2]}$ ⇨ $Q = 0.25$ ⇨ $Q \neq K_C$ ⇨ ليست حالة اتزان

2) نفرض حجم الوعاء α ⇨ $M = \frac{n}{\alpha}$ mol/ L

$K_C = \frac{[NH_3]^2}{[H_2]^3[N_2]}$ ⇨ $9 = \frac{[\frac{2}{\alpha}]^2}{[\frac{2}{\alpha}]^3[\frac{2}{\alpha}]}$ ⇨ $\alpha = 6$ L

تمرين (2 – 15) : في اناء حجمه 2 L سخن 1.4 mol من مزيج الغازات HBr , H_2 , Br_2 الى درجة حراره معينه حتى وصل التفاعل حالة الاتزان : $H_{2\,(g)} + Br_{2\,(g)} \rightleftharpoons 2HBr_{(g)}$ ، فأذا علمت ان ثابت الاتزان لتكوين مول واحد من HBr من غازي H_2 و Br_2 بدلالة الضغوط الجزئيه K_P يساوي 0.25 فما عدد مولات المواد الناتجه والمتبقيه في الاناء عند الاتزان ؟

الحل /

ملاحظه : عندما توضع كميات معينة من المواد المتفاعله والناتجه جميعها في وعاء واحد عند بدء التفاعل فلايمكننا تحديد سير اتجاه التفاعل الا بالاعتماد على معلومات اخرى يمكن ان ترد في السؤال

بما ان ثابت الاتزان المعطى في السؤال هو لتكوين مول واحد : $\frac{1}{2}H_{2(g)} + \frac{1}{2}Br_{2(g)} \rightleftharpoons HBr_{(g)} \quad K_P = 0.25$

بينما معادلة التفاعل (المفترضه) هي لتكون مولين لذا يجب ضرب (معادله تكوين مول واحد) × 2 لتصبح :

$$H_{2(g)} + Br_{2(g)} \rightleftharpoons 2HBr_{(g)} \quad K_P = (0.25)^2$$

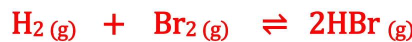
$$\Delta n_g = \Sigma n_g \ (products) - \Sigma n_g \ (reactants) \Rightarrow \Delta n_g = 2 - 2 \Rightarrow \Delta n_g = 0$$

$$K_C = K_P(RT)^{-\Delta n_g} \Rightarrow K_C = K_P(RT)^{-0} \Rightarrow K_C = K_P = (0.25)^2$$

$$M = \frac{n}{V} \Rightarrow M = \frac{1.4}{2} \Rightarrow M = 0.7 \ mol/L$$

نجد حاصل التفاعل Q لتحديد اتجاه التفاعل الحقيقي :

$$Q = \frac{[HBr]^2}{[H_2][Br_2]} \Rightarrow Q = \frac{[0.7]^2}{[0.7][0.7]} \Rightarrow Q = 1 \Rightarrow K_C < Q \Rightarrow$$ اتجاه التفاعل نحو المتفاعلات

اتجاه التفاعل  نحو تكوين H_2 و Br_2

	$H_{2(g)}$ +	$Br_{2(g)}$ ⇌	$2HBr_{(g)}$
التراكيز الابتدائيه	0.7	0.7	0.7
التغير في التراكيز	+X	+X	−2X
التراكيز عند الاتزان	0.7 + X	0.7 + X	0.7 − 2X

لاحظ الاشارات

$$K_C = \frac{[HBr]^2}{[H_2][Br_2]} \Rightarrow (0.25)^2 = \frac{[0.7-2X]^2}{[0.7+X]^2} \xrightarrow{\text{جذر الطرفين وحل المعادله}} X = 0.233$$

$[HBr] = 0.7 - 2X \Rightarrow 0.7 - 2\times0.233 \Rightarrow 0.234 \ M \Rightarrow n_{HBr} = M.V \Rightarrow 0.234\times2 \Rightarrow 0.468 \ mol$

$[H_2] = 0.7 + X \Rightarrow 0.7 + 0.233 \Rightarrow 0.933 \ M \Rightarrow n_{H_2} = M.V \Rightarrow 0.933\times2 \Rightarrow 1.866 \ mol$

$[Br_2] = 0.7 + X \Rightarrow 0.7 + 0.233 \Rightarrow 0.933 \ M \Rightarrow n_{Br_2} = M.V \Rightarrow 0.933\times2 \Rightarrow 1.866 \ mol$

سؤال (2 – 17) : ثابت الاتزان K_c يساوي 19.9 بدرجة حراره 2500 K للتفاعل المتزن : $Cl_{2(g)} + F_{2(g)} \rightleftharpoons 2ClF_{(g)}$

ماذا يحدث لحالة الاتزان اذا كانت تراكيز الخليط : $[Cl_2] = 0.2$ M , $[F_2] = 1$ M , $[ClF] = 1.2$ M ؟

الحل /

نجد قيمة حاصل التفاعل فاذا كانت اكبر من قيمة ثابت الاتزان فأن التفاعل سوف يتجه نحو اليسار (نحو المتفاعلات) ، أما اذا كانت اقل من قيمة ثابت الاتزان فأن التفاعل سوف يتجه نحو اليمين (نحو النواتج) :

$$Q = \frac{[ClF]^2}{[Cl2][F2]} \Rightarrow Q = \frac{[1.2]^2}{[0.2][1]} \Rightarrow Q = 7.2 \Rightarrow K_C > Q \Rightarrow$$ اتجاه التفاعل نحو اليمين (نحو النواتج)

سؤال (2 – 30) : في وعاء مغلق حجمه لتر واحد يتفاعل غاز CO مع بخار الماء وتكون غاز CO_2 و H_2 بدرجة حراره 700 K ، ماتراكيز خليط الغازات عند وصولها الى حالة الاتزان اذا تم وضع مول واحد من كل من المتفاعلات والنواتج علماً ان ثابت الاتزان K_c لهذا التفاعل يساوي 5.29 ؟

الحل /

$M = \frac{n}{V}$ ⇨ $M = \frac{n}{1}$ ⇨ $M = n$

$Q = \frac{[CO_2][H_2]}{[CO][H_2O]}$ ⇨ $Q = \frac{1 \times 1}{1 \times 1}$ ⇨ $Q = 1$ ⇨ $K_C > Q$ ⇨ اتجاه التفاعل نحو اليمين (نحو النواتج)

$$CO_{(g)} + H_2O_{(g)} \rightleftharpoons CO_{2(g)} + H_{2(g)}$$

	CO	H_2O	CO_2	H_2
التراكيز الابتدائيه	1	1	1	1
التغير في التراكيز	$-X$	$-X$	$+X$	$+X$
التراكيز عند الاتزان	$1-X$	$1-X$	$1-X$	$1-X$

$K_C = \frac{[CO_2][H_2]}{[CO][H_2O]}$ ⇨ $5.29 = \frac{(1+X)^2}{(1-X)^2}$ ⇨ $X = 0.394$

$[CO_2] = [H_2]$ ⇨ $1 - X$ ⇨ $1 - 0.394$ ⇨ 0.606 mol / L

$[CO] = [H_2O]$ ⇨ $1 + X$ ⇨ $1 + 0.394$ ⇨ 1.394 mol / L

ملاحظات :

يمكنك تحديد اتجاه التفاعل دون الاعتماد على قيمة حاصل التفاعل لمقارنتها مع ثابت الاتزان وذلك على ضوء النقاط التالية :

1 – أي عبارة تفهم منها ان النواتج ازدادت بعد وصول التفاعل للاتزان يدل على ان اتجاه التفاعل امامي

واي عبارة تفهم منها ان المتفاعلات ازدادت يدل على ان التفاعل خلفي .

2 – مقارنة قيمة تركيز احد المواد قبل الاتزان مع قيمتها عند الاتزان فاتجاه الاتزان يكون باتجاه التركيز الاعلى لتلك المادة عند الاتزان

3– مقارنة قيمة ثابت الاتزان للتفاعل قبل تغير درجة الحرارة وبعدها فاذا إزدادت قيمة الثابت فاتجاه التفاعل امامي ، والعكس صحيح .

4– إذا وردت في السؤال عبارة(ارتفعت أو إزدادت درجة حرارة التفاعل لحين الوصول للاتزان) فهذا يعني ان التفاعل الباعث للحرارة هو الارجح ، أما إذا وردت عبارة (انخفضت درجة حرارة التفاعل لحين الوصول للاتزان) فهذا يعني ان التفاعل الماص للحرارة هو الارجح .

((لا تحزن لأنك فشلت مادمت تحاول الوقوف على قدميك مرة اخرى))

العلاقه بين الطاقه الحره ΔG وقيمة حاصل التفاعل Q :



لنفترض ان لدينا التفاعل الاتي :

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$$

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^c[B]^b}$$

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln Q$$

وعند الاتزان ⇦ $0 = \Delta G^{\circ} + RT \ln K_{eq}$

⇨ $\boxed{\Delta G^{\circ} = - RT \ln K_{eq}}$ J/mol ; $R = 8.314$ J/K.mol

ملاحظات :

1- عند استعمال التراكيز تصبح K_{eq} ⇦ K_C ، وعند استعمال الضغوط تصبح K_{eq} ⇦ K_p .

2- يتضح لنا من العلاقه السابقه امكانية التحكم بتلقائيه التفاعل عن طريق التحكم بالتراكيز والضغوط للمواد المتفاعله أو الناتجه وكمايلي :

التلقائيه	قيمة ΔG°	قيمة $\ln K_{eq}$	قيمة K_{eq}
تلقائي	−	+	اكبر من 1
غير تلقائي	+	−	اقل من 1
حالة اتزان	0	0	1

3- (معلومه رياضيه) ln اي عدد اقل من الواحد هو قيمه سالبه ، و ln اي عدد اكبر من الواحد هو قيمه موجبه .

4- المقدار RT عند STP يساوي 2477.6



تمرين (2 – 16) : احسب ثابت الاتزان للتفاعل التالي عند درجة حراره 25 °C وضغط 1 atm :

$2H_2O_{(l)} \rightleftharpoons 2H_{2(g)} + O_{2(g)}$ اذا علمت ان الطاقه الحره القياسيه لتكوين الماء هي : $\Delta G_f^{\circ}\ H_2O_{(l)} = -237$ kJ/mol ، وبين هل يحدث التفاعل تلقائياً في 25 °C ؟

الحل /

$$\Delta Gr^{\circ} = \sum n\,\Delta G_f^{\circ}\ _{(products)} - \sum n\,\Delta G_f^{\circ}\ _{(reactants)}$$

$$\Delta Gr^{\circ} = [2 \times \Delta G_f^{\circ}(H_{2\,(g)}) + \Delta G_f^{\circ}(O_{2\,(g)})] - [2 \times \Delta G_f^{\circ}(H_2O_{(g)})]$$

$$\Delta Gr^{\circ} = [0 + 0] - [2 \times (-237)]$$

$$\Delta Gr^{\circ} = +474\ \text{kJ/mol} \xrightarrow{\times 1000} 474000\ \text{J/mol}$$

$$\Delta G^{\circ} = - RT \ln K_{eq} \Rightarrow 474000 = -(8.314 \times 298) \ln K_{eq} \Rightarrow \ln K_{eq} = -191.3$$

$$K_{eq} = 8 \times 10^{-84}$$

وهذه القيمة صغيرة جداً مما يعني ان ذلك التفاعل لايحدث تلقائياً .

سؤال (2 – 33) : وضح الفرق بين ΔG و ΔG° واكتب العلاقه بينهما ، متى تكون قيمة ΔG تساوي ΔG° اثبت ذلك حسابياً ؟

الحل /

ΔG هي مقدار التغيير بالطاقة الحرة مقاسة بظروف غير قياسية أما ΔG° هي مقدار التغيير بالطاقة الحرة مقاسة بظروف قياسية

والعلاقه بينهما :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

تكون قيمة ΔG مساويه الى ΔG° عندما تكون قيمة حاصل التفاعل تساوي 1 :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln 1 \quad ; \quad \ln 1 = 0$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta G = \Delta G^\circ$$

سؤال (2 – 34) : اذا علمت ان ثابت التأين الذاتي للماء عند درجة حراره $25\ ^\circ C$ وضغط $1 atm$ تساوي 1×10^{-14} ، احسب قيمة ΔG° للتأين : $H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$ ؟

الحل /

$$25\ ^\circ C \xrightarrow{+273} 298\ K$$

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K_{eq} \quad \Rightarrow \quad \Delta G^\circ = -(8.314\times298) \ln 10^{-14} \quad \Rightarrow \quad \Delta G^\circ = 79881.75\ J/mol$$

قاعدة لو شاتليه Le Chatelier" s Principle :

علمنا سابقاً ان التفاعل الانعكاسي المتزن يتصف بان سرعة تفاعله الامامي تساوي سرعة تفاعله الخلفي كما ان تراكيز المواد الناتجة والمتفاعلة عند الاتزان تراكيز ثابتة ما لم يحدث تغير على الظروف التي يتم عندها التفاعل .فإذا حدث أي تغير في هذه الظروف فان تفاعلا كيميائيا يحدث وتعاد حالة الاتزان من جديد ولكن في موضع اتزان اخر.

ونعني بتغير موضع الاتزان لتفاعل كيميائي متزن : هو مدى انحراف أو انزياح الاتزان الكيميائي بأتجاه تكوين المواد الناتجة او المتفاعلة .

وقد اوجد العالم الفرنسي لوشاتليه قاعده بخصوص ذلك تنص على :

((اذا اثر مؤثر خارجي، مثل تغير التركيز او الحجم او الضغط او درجة الحرارة على تفاعل ما في حالة اتزان ، فان هذا التفاعل يتجه بالاتجاه الذي يقلل من تأثير ذلك المؤثر ليصل التفاعل الى حالة اتزان جديدة)) .

ويشبه هذا المبدأ قانون نيوتن في الانظمة الميكانيكية والذي ينص على أن(لكل فعل رد فعل مساو له بالقيمة ومعاكس له في الاتجاه)

① تأثير التغير في التركيز :

أ– عند اضافة تراكيز للمواد الناتجة في خليط متزن : يزداد تركيزها فيختل الاتزان وللتخلص من الزياده الحاصله يزاح الاتزان بالاتجاه الذي يقلل من الكميه الزائده ، اي ينزاح من اليمين الى اليسار (بالاتجاه الخلفي) لتصل المواد الى حالة اتزان جديده .

ب– عند اضافة تراكيز للمواد المتفاعله في خليط متزن : يزداد تركيزها فيختل الاتزان وللتخلص من الزياده الحاصله يزاح الاتزان بالاتجاه الذي يقلل من الكميه الزائده ، اي ينزاح من اليسار الى اليمين(بالاتجاه الامامي) لتصل المواد الى حالة اتزان جديده .

ج- عند سحب تراكيز من المواد الناتجه في خليط متزن : يقل تركيزها فيختل الاتزان ولسد النقص الحاصل يزاح الاتزان بالاتجاه الذي يعوض هذا النقص ، اي ينزاح من اليسار الى اليمين (بالاتجاه الامامي) لتصل المواد الى حالة اتزان جديده .

د- عند سحب تراكيز من المواد المتفاعله في خليط متزن : يقل تركيزها فيختل الاتزان ولسد النقص الحاصل يزاح الاتزان بالاتجاه الذي يعوض هذا النقص ، اي ينزاح من اليمين الى اليسار (بالاتجاه الخلفي) لتصل المواد الى حالة اتزان جديده .

الخلاصه : اضافة تراكيز معينه الى احد جهتي التفاعل (جهة المتفاعلات أو جهة النواتج) يرجح التفاعل نحو الجهه الاخرى ، وسحب تراكيز من احدى جهتي التفاعل يرجح التفاعل نحوها .

② تأثير الضغط أو حجم وعاء التفاعل :

أ) اذا كان النظام المتزن مصحوب بنقص في الحجم (أو عدد المولات) ⇦ حجوم أو مولات المواد الناتجه < المواد المتفاعله :

$$2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$$

فأن زيادة الضغط (أو تقليل حجم الوعاء) سوف يؤدي الى اخلال في التوازن ويعمل على ازاحة النظام بالاتجاه الذي ينتج المزيد من المواد التي تنتج حجوماً اقل أي باتجاه النواتج (بالاتجاه الامامي) .

وأن نقصان الضغط (زيادة حجم الاناء) سوف يؤدي الى اخلال في التوازن ويعمل على ازاحة النظام بالاتجاه الذي ينتج المزيد من المواد التي تشغل حجماً اكبر أي باتجاه المتفاعلات (بالاتجاه الخلفي) .

ب) اذا كان النظام المتزن مصحوب بزياده في الحجم (أو عدد المولات) ⇦ حجوم أو مولات المواد الناتجه > المواد المتفاعله :

$$2NO_2 \rightleftharpoons 2NO + O_2$$

فأن زيادة الضغط (أو تقليل حجم الوعاء) سوف يؤدي الى اخلال في التوازن ويعمل على ازاحة النظام بالاتجاه الذي ينتج المزيد من المواد التي تنتج حجوماً اقل أي باتجاه المتفاعلات (بالاتجاه الخلفي)

وأن نقصان الضغط (زيادة حجم الاناء) سوف يؤدي الى اخلال في التوازن ويعمل على ازاحة النظام بالاتجاه الذي ينتج المزيد من المواد التي تشغل حجماً اكبر أي باتجاه النواتج (بالاتجاه الامامي) :

ج) اذا كان النظام المتزن غير مصحوب بزياده في الحجم (أو عدد المولات) ⇦ حجوم أو مولات المواد الناتجه = المواد المتفاعله :

فأن تغير الضغط (أو تغير حجم الاناء) ليس له أي تأثير على النظام المتزن : $C + O_2 \rightleftharpoons CO_2$

الخلاصه : زيادة الضغط (أو صغر حجم الاناء) يرجح التفاعل نحو الحجوم الاقل ، ونقصان الضغط (أو زيادة حجم الاناء) يرجح التفاعل نحو الحجوم الاكبر .

③ تأثير درجة الحراره :

أ- على التفاعلات الماصه للحراره $(\Delta H = +)$: ⇦ $CaCO_3 + Energy \rightleftharpoons CaO + CO_2$

عند زيادة درجة الحرارة(تسخين النظام) فان الاتزان ينزاح نحو اليمين بالاتجاه الامامي (الماص للحراره) أي نحو النواتج لغرض التخلص من الزيادة الحاصلة في درجة الحرارة عن طريق امتصاص المتفاعلات جزء من الحرارة لتكوين النواتج وتحصل زيادة نهائية في تركيز النواتج ونقص نهائي في تركيز المتفاعلات فتزداد قيمة ثابت الاتزان .

أما عند خفض درجة الحرارة (تبريد النظام) فان الاتزان ينزاح نحواليسار بالاتجاه الخلفي (الباعث للحراره) أي نحو المتفاعلات لتعويض النقص الحاصل في درجة الحراره عن طريق انبعاث الحراره نتيجةً لتفاعل المواد الناتجه مع بعضها لتكوين المواد المتفاعله وتحصل زيادة نهائية في تركيز المتفاعلات ونقص نهائي في تركيز النواتج فتقل قيمة ثابت الاتزان .


ب- على التفاعلات الباعثه للحراره $(\Delta H = -)$: ⇦ $2CO + O_2 \rightleftharpoons 2CO_2 + Energy$

عند زيادة درجة الحرارة (تسخين النظام) فان الاتزان ينزاح نحو اليسار بالاتجاه الخلفي (الماص للحراره) أي نحو المتفاعلات لغرض التخلص من الزيادة الحاصلة في درجة الحرارة عن طريق امتصاص النواتج جزء من الحرارة لتكوين المتفاعلات وتحصل زيادة نهائية في تركيز المتفاعلات ونقص نهائي في تركيز النواتج فتقل قيمة ثابت الاتزان .

أما عند خفض درجة الحرارة (تبريد النظام) فان الاتزان ينزاح نحواليمين بالاتجاه الامامي (الباعث للحراره) أي نحو النواتج لتعويض النقص الحاصل في درجة الحراره عن طريق انبعاث الحراره نتيجةً لتفاعل المواد المتفاعله مع بعضها لتكوين المواد الناتجه وتحصل زيادة نهائية في تركيز النواتج ونقص نهائي في تركيز المتفاعلات فتزداد قيمة ثابت الاتزان .

الخلاصه : التسخين يرجح التفاعل الماص أو (بتعبير آخر) التفاعل الماص يترجح بالتسخين ، والتبريد يرجح التفاعل أو التفاعل الباعث يترجح بالتبريد .

④ تأثير اضافة العامل المساعد :

عند إضافة العامل المساعد إلى تفاعل متزن فإن ذلك لايؤثر على تراكيز المواد في نظام التفاعل، لأن العامل المساعد يعمل فقط على خفض طاقة التنشيط، أي يؤثر فقط على السرعة التي يصل بها التفاعل إلى حالة الاتزان، حيث يزيد معدل سرعتي التفاعل الامامي والخلفي بنفس القدر فيتم الوصول الى حالة الاتزان بسرعة اكبر في حال عدم وجوده . لذا لا تؤثر اضافة العامل المساعد على موضع الاتزان وانما يسارع للوصول الى هذه الحالة .

تمرين (2 – 17) : للتفاعل المتزن الاتي : $2BrF_{5\,(g)} \rightleftharpoons Br_{2\,(g)} + 5F_{2\,(g)}$ ، ΔH للتفاعل تساوي 858 kJ عند درجة حراره 1000 K و K_p للتفاعل تساوي 4×10^{-16} . بين هل قيمة K_p عند 1500 K للتفاعل اكبر أم أقل من قيمتها عند 1000 K للتفاعل نفسه ؟

الحل /

يتضح لنا من قيمة ΔH ان التفاعل (الامامي) ماص للحراره وعند رفع درجة الحراره على التفاعل فانه سوف يتجه نحو اليمين للتخلص من الفائض في درجة الحراره وبالتالي تزداد تراكز النواتج عند الاتزان وتقل تراكيز المتفاعلات وبالتالي سوف تزداد K_p لهذا التفاعل .


تمرين (2 – 18) : للتفاعل المتزن الاتي : $3O_{2\,(g)} \rightleftharpoons 2O_{3\,(g)}$ $\Delta H = -428$ kJ/mol

ماتأثير كل من العوامل الاتيه على حالة الاتزان وثابت الاتزان :

1- زيادة الضغط على التفاعل وذلك بإنقاص حجم الإناء.

2- زيادة الضغط بإضافة مزيد من O_2 إلى النظام.

3- خفض درجة الحرارة.

4- إضافة عامل مساعد.

الحل /

ت	العامل	حالة الاتزان	قيمة ثابت الاتزان
1	زيادة الضغط	ينزاح باتجاه النواتج	لايتأثر
2	إضافة مزيد من O_2	ينزاح باتجاه النواتج	لايتأثر
3	خفض درجة الحرارة	ينزاح باتجاه المتفاعلات	تقل قيمته
4	إضافة عامل مساعد	لاتتأثر حالة الاتزان	لايتأثر

تمرين (2 – 19) : يصل مزيج الغازات C_2H_4 , H_2 , C_2H_6 الموضوعه في وعاء مغلق عند 25 °C الى حالة الاتزان كما في التفاعل الاتي : $C_2H_{4\,(g)} + H_{2\,(g)} \rightleftharpoons C_2H_{6\,(g)} + 137\ kJ/mol$ ، صف عدد من الاجراءات التي تؤدي الى رفع كمية C_2H_6 الناتجه من هذا التفاعل ؟

الحل /

للحصول على كميات أكبر من الايثان C_2H_6 يجب اتباع الخطوات الاتيه :

1- أن تمّ المحافظة على تركيز غازي C_2H_4 , H_2 عال دائماً أثناء التفاعل بشكل مستمر

2- سحب غاز C_2H_6 بمجرد تكونه وبشكل مستمر من خليط الاتزان

3- التحكم بدرجة الحرارة بحيث لاترتفع عن المعدل المطلوب ولكون التفاعل باعث للحرارة يجب التبريد المستمر للتفاعل

4- اضافة عامل مساعد للوصول الى حالة الاتزان بسرعة اكبر(هذه الحالة يجب ان تكون قبل أن يصل التفاعل الى حالة الاتزان)

5- زيادة الضغط على اناء التفاعل أو تقليل حجمه

سؤال (2 – 5) : للتفاعل المتزن الغازي الباعث للحراره : $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$ كيف تتغير حالة الاتزان ولماذا ؟

1- عند زيادة الضغط المسلط على التفاعل المتزن .

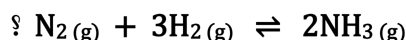
2- رفع درجة حرارة اناء التفاعل .

3- سحب غاز N_2O_4 المتكون عند الاتزان .

الحل /

العامل	حالة الاتزان	السبب
زيادة الضغط المسلط	ينزاح باتجاه النواتج	لان حجوم المواد الناتجه اقل (بزيادة الضغط يتجه التفاعل نحو الحجوم الاقل)
رفع درجة حرارة اناء التفاعل	ينزاح باتجاه المتفاعلات	للتخلص من الزياده الحاصله في درجة الحراره (التسخين يرجح التفاعل الماص)
سحب غاز N_2O_4 المتكون	ينزاح باتجاه النواتج	لتعويض النقص الحاصل في تركيز N_2O_4 (سحب تركيز من جهه معينه يرجح التفاعل نحوها)

سؤال (2 – 23) : صف اربع إجراءات تؤدي لرفع المنتوج للتفاعل الغازي المتزن الباعث للحراره :



؟ $N_{2\,(g)} + 3H_{2\,(g)} \rightleftharpoons 2NH_{3\,(g)}$

الحل /

1- اضافة المزيد من المتفاعلات 2- سحب كميه من الناتج باستمرار 3- زيادة الضغط 4- تبريد التفاعل بأستمرار

سؤال (2 – 6) : التفاعل الغازي المتزن الاتي : $PCl_{5\,(g)} \rightleftharpoons PCl_{3\,(g)} + Cl_{2\,(g)}$ تنثالبي التفاعل له يساوي 92.5 kJ/mol

ماتأثير كل من العوامل الاتيه على حالة الاتزان وثابت الاتزان :

1- خفض درجة الحراره 2- اضافة زياده من Cl_2 الى خليط الاتزان 3- سحب PCl_3 من خليط الاتزان

4- زيادة الضغط على خليط الاتزان 5- اضافة عامل مساعد ؟

الحل /

ت	العامل	حالة الاتزان	قيمة ثابت الاتزان
1	خفض درجة الحراره	ينزاح باتجاه المتفاعلات	تقل قيمته
2	اضافة زياده من Cl_2 الى خليط الاتزان	ينزاح باتجاه المتفاعلات	لايتأثر
3	سحب PCl_3 من خليط الاتزان	ينزاح باتجاه النواتج	لايتأثر
4	زيادة الضغط على خليط الاتزان	ينزاح باتجاه المتفاعلات	لايتأثر
5	إضافة عامل مساعد	لاتتأثر حالة الاتزان	لايتأثر

سؤال (2 – 8) : هل يؤدي دائماً رفع درجة حرارة اي تفاعل في حالة اتزان الى زيادة في تراكيز النواتج ؟ اذا كانت اجابتك بالنفي فما هي التفاعلات التي تؤدي أو لا تؤدي الى زيادة النواتج ؟ بين ذلك مع ذكر أمثلة.

الحل /

لا يؤدي رفع درجة حرارة اي تفاعل في حالة اتزان الى زيادة في تراكيز النواتج ومن امثلة ذلك :

1 – التفاعلات التي يؤدي رفع درجة الحرارة الى زيادة تراكيز النواتج هي التفاعلات (الماصه) التي قيمة انثالبي التفاعل لها موجبة حيث تستخدم المتفاعلات الحرارة الفائضة لغرض تكوين النواتج ، فيزداد تركيز المواد الناتجة .

2 – التفاعلات التي لا يؤدي رفع درجة الحرارة الى زيادة تراكيز النواتج هي التفاعلات (الباعثه) التي قيمة انثالبي التفاعل لها سالبة . حيث تستخدم النواتج الحرارة الفائضة لغرض تكوين المتفاعلات ، فيقل تركيز المواد الناتجة .

سؤال (2 – 7) : التفاعل المتزن الاتي : $2SO_{3\,(g)} \rightleftharpoons 2SO_{2\,(g)} + O_{2\,(g)}$ انثالبي التفاعل تساوي −198.2 kJ ، ماذا يحدث لتراكيز SO_2 , O_2 , SO_3 عند الاتزان بعد :

1- زيادة درجة حراره التفاعل . 2- تقليل الضغط المسلط على التفاعل .

3- زيادة تركيز SO_2 في خليط الاتزان 4- اضافة عامل مساعد

الحل /

	العامل	$[SO_2]$	$[O_2]$	$[SO_3]$
1	زيادة درجة حراره التفاعل	يزداد	يزداد	يقل
2	تقليل الضغط المسلط	يزداد	يزداد	يقل
3	زيادة تركيز SO_2	يقل	يقل	يزداد
4	اضافة عامل مساعد	لايتأثر	لايتأثر	لايتأثر

سؤال (2 – 9) : للتفاعل المتزن الباعث للحراره : $2PbS_{(s)} + 3O_{2(g)} \rightleftharpoons 2PbO_{(s)} + 2SO_{2(g)}$ وضح تأثير كل من العوامل الاتيه على حالة الاتزان وقيمة ثابت الاتزان : 1- خفض الضغط المسلط على التفاعل 2- تبريد إناء التفاعل ؟

الحل /

العامل	حالة الاتزان	قيمة ثابت الاتزان
خفض الضغط المسلط	يتجه التفاعل نحو الحجوم الاكبر (المتفاعلات)	لايتأثر
تبريد إناء التفاعل	يتجه التفاعل نحو النواتج	يزداد

سؤال (2 – 10) : التفاعل الاتي الماص للحراره يجري في اناء مغلق : $CaCO_{3(s)} \rightleftharpoons CO_{2(g)} + CaO_{(s)}$ ماذا يحدث للتفاعل عند :

1- تقليل حجم الاناء 2- اضافة المزيد من CaO لخليط الاتزان 3- سحب جزء من $CaCO_3$ من خليط الاتزان

4- اضافة مزيد من CO_2 لخليط الاتزان 5- زيادة درجة الحراره ؟

الحل /

العامل	حالة الاتزان
تقليل حجم الاناء	ينزاح التفاعل باتجاه المولات الاقل في معادلة التفاعل لذا ينزاح بالاتجاه الخلفي.
اضافة المزيد من CaO	لايؤثر على حالة الاتزان لانه ماده صلبه
سحب جزء من $CaCO_3$	لايؤثر على حالة الاتزان لانه ماده صلبه
اضافة مزيد من CO_2	ينزاح التفاعل باتجاه المتفاعلات (اضافة تركيز الى جهه معينه يرجح التفاعل نحو الجهه الاخرى)
زيادة درجة الحراره	ينزاح التفاعل نحو النواتج للتخلص من الفائض في درجة الحراره

سؤال (2 – 28) : في اناء مغلق حجمه لتر واحد اجري التفاعل الاتي : $2HI_{(g)} \rightleftharpoons H_{2(g)} + I_{2(g)}$ عند 490 °C ، وكان ثابت سرعة التفاعل الامامي $K_f = 0.6256$ وثابت سرعة التفاعل الخلفي $K_b = 0.0136$ وان ثابت الاتزان للتفاعل بدرجة 872 K يساوي 59 ، بين كيف يتأثر عدد مولات HI عند الاتزان بما يلي من اجراءات :

أ- اضافة مزيد من H_2 ب- انخفاض درجة الحراره ج- ازاحة بعض من I_2 ؟

الحل /

أ- عند اضافة مزيد من H_2 سوف يزداد تركيزه وللتخلص من الزياده الحاصله سوف يتجه التفاعل نحو الامام وبالنتيجة تزداد مولات HI .

$$K_{eq} = \frac{K_f}{K_b} \Rightarrow K_{eq} = \frac{0.0256}{0.0136} \Rightarrow K_{eq} = 46$$

يمكننا ملاحظة ان قيمة ثابت الاتزان عند 490 °C تساوي 46 وان قيمته عند 872 °C تساوي 59 ، هذا يعني انه بأرتفاع درجة الحراره تزداد قيمته ، اي ان تراكيز النواتج تزداد وتراكيز المتفاعلات يقل وان اتجاه التفاعل امامي ، وبما ان التسخين يرجح التفاعل الماص لذلك فان التفاعل المذكور هو ماص للحراره .

ب- عند خفض درجة الحراره يترجح التفاعل الباعث (الخلفي) ، اي يتفكك جزء من HI وسوف يقل تركيزه .

ج- عند ازاحة بعض من I_2 سوف يقل تركيزه لذا سوف يتجه التفاعل لتعويض ذلك النقص أي بألاتجاه الخلفي ، وسيقل تركيز HI

سؤال (2 – 31) : للتفاعل : $N_2O_{4(g)} \rightleftharpoons 2NO_{2(g)}$ ثابت الاتزان K_c له يساوي 6×10^{-3} عند درجة حراره 298 K ولكنه يساوي 1.5×10^{-2} عند درجة حراره 35 °C هل تفكك رابع اوكسيد ثنائي النتروجين باعث أم ماص للحراره ؟

الحل /

نلاحظ ان قيمة ثابت الاتزان قد ازدادت بعد رفع درجة الحرارة وهذا يعني ان تراكيز المواد الناتجه قد ازداد وتراكيز المواد المتفاعله قد قلت اي أن التفاعل اتجه نحو الامام ، ونحن نعلم عند رفع درجة الحرارة يترجح التفاعل الماص ، فنستنتج ان الامامي ماص والخلفي باعث، لذا فإنَّ تفكك رابع اوكسيد ثنائي النتروجين هو تفاعل ماص للحرارة.

سؤال (2 – 32) : للتفاعل المتزن الاتي : $2SO_{3(g)} \rightleftharpoons 2SO_{2(g)} + O_{2(g)}$ وجد ان خليط الاتزان بدرجة حراره 25 °C يحتوي على $[SO_3] = 0.008$ mol/L و $[SO_2] = 0.02$ mol/L و $[O_2] = 0.01$ mol/L وعند تبريد التفاعل الى 10 °C وجد ان K_c للتفاعل يساوي 4 بين هل ان التفاعل باعث أم ماص للحراره ؟

الحل /

$$K_C = \frac{[SO_3]^2}{[SO_2]^2[O_2]} \Rightarrow K_C = \frac{(0.008)^2}{(0.02)^2(0.01)} \Rightarrow K_C = 16$$

نلاحظ انه بعد تبريد التفاعل ان قيمة ثابت الاتزان قد قلت وهذا يعني ان تراكيز المواد الناتجه قد قلت وتراكيز المواد المتفاعله قد ازدادت اي أن التفاعل اتجه نحو الخلف ، ونحن نعلم عند تبريد التفاعل يترجح التفاعل الباعث ، فنستنتج ان الامامي ماص والخلفي باعث، لذا فإنَّ التفاعل هو ماص للحرارة .

العوامل المؤثرة على قيمة ثابت الاتزان :

عند ثبوت درجة الحرارة فان التغير في (تراكيز أو ضغوط أو حجوم) المواد المتفاعلة او الناتجة في التفاعلات المتزنة يؤدي فقط الى تغيير في موضع الاتزان ولكن قيمة النسبة بين تراكيز النواتج والمتفاعلات عند الاتزان تبقى ثابتة أي ان هذه العوامل لا تغير من قيمة ثابت الاتزان .

اما تغير درجة الحراره يؤدي الى توجيه التفاعل بأتجاه معين للتخلص من الفائض في درجة الحراره أو تعويض النقص الحاصل فيها مما يؤدي الى تغير في تراكيز المتفاعلات أو النواتج وهذا من شأنه تغيير قيمة ثابت الاتزان .

وعليه : لا تتغير قيمة ثابت الاتزان الكيميائي الا بتغير درجة الحرارة فقط .

سؤال (2 – 1) : إملأ الفراغات في الجمل الاتيه بما يناسبها :

1– في التفاعل المتزن الاتي : $N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \rightleftharpoons 2NH_{3(g)} + 92\ kj$ فأن خفض درجة الحراره يؤدي الى زيادة تراكيز المواد ....

2– اذا كانت قيمة ثابت الاتزان K_c لنظام متزن عند $500\ °C$ تساوي 2×10^{-15} وقيمته عند $200\ °C$ تساوي 4×10^{-12} فأن ذلك يدل على ان التفاعل .... للحراره .

3– في التفاعل المتزن الاتي : $CO_{(g)} + 2H_{2(g)} \rightleftharpoons CH_3OH_{(g)} + 171\ kJ$ عندما يضاف الهيدروجين الى هذا النظام المتزن فإن حرارة التفاعل ....

4– في التفاعلات الانعكاسية الباعثة للحرارة يزاح موضع الاتزان نحو تكوين المواد المتفاعلة في التفاعل عند .... درجة الحرارة

5– في التفاعل المتزن : $2CO_{(g)} \rightleftharpoons C_{(s)} + CO_{2(g)}$ فإن .... الضغط يزيد من استهلاك غاز CO_2

6– في التفاعل المتزن : $2NO_{(g)} \rightleftharpoons N_{2(g)} + O_{2(g)} + 180\ kJ$ فإن رفع درجة الحرارة لإناء التفاعل يعمل على .... قيمة K_c للتفاعل .

7– التغيير ب .... لايؤثر على حالة الاتزان للتفاعل المتزن الأتي: $N_{2(g)} + O_{2(g)} + 180\ kJ \rightleftharpoons 2NO_{(g)}$

8– للتفاعل المتزن : $Cl_{2(g)} + H_{2(g)} \rightleftharpoons 2HCl_{(g)} + Energy$ يمكن زيادة تركيز HCl الناتج عند .... الحراره للتفاعل

9– في التفاعل المتزن: $N_2O_{4(g)} \rightleftharpoons 2NO_{2(g)}$ وبدرجة حرارة معينة اذا كانت قيمة K_p للتفاعل =3 والضغط الجزئي لغاز NO_2 يساوي 3 فأن الضغط الجزئي لغاز N_2O_4 يساوي ....

10– في التفاعل المتزن الاتي : $4NH_{3(g)} + 3O_2 \rightleftharpoons 2N_{2(g)} + 6H_2O_{(l)}$ بدرجة حرارة معينة وجد K_c للتفاعل = 1×10^{28} ، فهذا يدل على أن موضع الاتزان يقع في اتجاه تكوين ....

11– عندما تكون K_p اصغر من K_c فأن مجموع عدد مولات المواد المتفاعلة .... من مجموع عدد مولات المواد الناتجة.

12- اذا كان حاصل التفاعل عند نقطة معينة من التفاعل أصغر من ثابت الاتزان K_c للتفاعل فأن التفاعل يتجه نحو المواد ....

13- عند رفع الضغط الكلي على حالة اتزان لتفاعل فيه عدد المولات للغازات المتكونة اصغر من عدد مولات الغازات الناتجة فإن موضع الاتزان ينحرف باتجاه ....

14- العلاقة بين ثابت الاتزان K_c وتراكيز النواتج علاقه ....

15- عند خفض الضغط في خليط متزن $(\Delta n_g = -1)$ فالتفاعل ينزاح نحو.............. وثابت الاتزان K_c ....

16- تفاعل متزن ثابت اتزانه $K_c = 4$ فعند سحب النواتج من خليط الاتزان فأن ثابت الاتزان ....

17- عندما Δn_g = ... لايكون للضغط المسلط على التفاعل الغازي تأثير في حالة الاتزان

18- يترجح التفاعل................ لتفاعل متزن ماص للحرارة عند تبريد اناء التفاعل.

19- في التفاعلات الماصة للحرارة والتي هي في حالة اتزان ديناميكي تزداد تراكيز المواد الناتجة عند .... درجة الحرارة.

20- في تفاعل متزن وجد ان $K_c = \frac{K_p}{RT}$ مما يدل على ان مجموع مولات المواد الغازية الناتجة في هذا التفاعل .... من مجموع مولات المواد الغازية المتفاعلة .

الحل /

1- الناتجه 2- باعث 3- ترتفع 4- رفع (زياده) 5- خفض (تقليل) 6- خفض 7- الضغط 8- خفض (تقليل) 9- 3 atm 10- المواد الناتجه 11- اكبر 12- الناتجه 13- المتفاعلات 14- طرديه 15- المتفاعلات - لايتأثر 16- لايتأثر 17- صفر 18- الخلفي 19- زياده 20- اكبر

سؤال (2 – 2) : اختر الجواب الصحيح :

1- ثابت الاتزان K_c للتفاعل المتزن : $2SO_{2\,(g)} + O_{2\,(g)} \rightleftharpoons 2SO_{3\,(g)}$ عند درجة حراره $727\ ^\circ C$ تبلغ 4.17×10^{-2} ، فأن اتجاه التفاعل عند خلط $0.4\ M$ من SO_3 و $0.1\ M$ من O_2 و $0.02\ M$ من SO_2 تكون :

أ-بأتجاه المواد المتفاعلة. ب -بأتجاه المواد الناتجة. ج -التفاعل في حالة اتزان ديناميكي. د -كل الاجابات السابقة خاطئة.

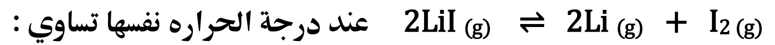
2- التفاعل المتزن : $CaO_{(s)} + CO_{2\,(s)} \rightleftharpoons CaCO_{3\,(s)}$ يتم في وعاء مغلق فأن كمية $CaCO_3$ تزداد عندما :

أ- تزال كمية من غاز CO_2 من التفاعل عند الاتزان ب- يزداد الضغط الكلي ج- تضاف كميه من CaO الى خليط الاتزان د- كل الاجابات السابقه خاطئه

3- التفاعل المتزن : $2IF_{(g)} \rightleftharpoons F_{2\,(g)} + I_{2\,(g)}$ ثابت الاتزان K_c يساوي 1×10^{6} بدرجة حراره $200\ K$ فأذا كان الضغط الجزئي عند الاتزان $0.2\ atm$ لغاز IF و $4\times10^{-3}\ atm$ لغاز F_2 فأن الضغط الجزئي لغاز I_2 يساوي :

أ- 5×10^{4} ب- 1×10^{-5} ج- 1×10^{5} د- كل الاجابات السابقة خاطئة

4- اذا كانت قيمة K_c للتفاعل : $LiI_{(g)} \rightleftharpoons \frac{1}{2} I_2 + Li_{(g)}$ عند $300\ K$ تساوي 640.3 فأن قيمة K_c للتفاعل :


$2LiI_{(g)} \rightleftharpoons 2Li_{(g)} + I_{2(g)}$ عند درجة الحراره نفسها تساوي :

أ- 25.3 ب- 41×10^4 ج- 15.6×10^5 د- كل الاجابات السابقه خاطئه

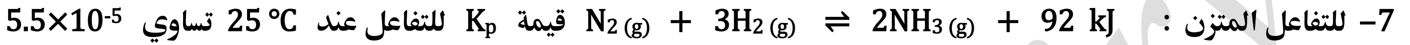
5- عند مزج محلول K_2CrO_4 مع محلول HCl فأنه يصل الى حالة الاتزان حسب المعادله الايونيه التاليه :


$2CrO_4^{-2}{}_{(aq)} + 2H^+{}_{(aq)} \rightleftharpoons Cr_2O_7^{-2}{}_{(aq)} + H_2O_{(l)}$ فأذا اردنا ان نجعل $Cr_2O_7^{-2}$ هو السائد في الاناء فأننا نقوم بالآتي :

أ- نضيف المزيد من الماء ب- نضيف المزيد من HCl ج- نضيف المزيد من $K_2Cr_2O_7$ د- كل الاجابات السابقه خاطئه

6- عند اضافة محلول NaOH الى المزيج في السؤال السابق فأننا نتوقع ان يحدث :

أ- زياده بتركيز $Cr_2O_7^{-2}$ ب- زياده بتركيز H_2O ج- نقص بتركيز $Cr_2O_7^{-2}$ د- كل الاجابات السابقه خاطئه


7- للتفاعل المتزن : $N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \rightleftharpoons 2NH_{3(g)} + 92\ kJ$ قيمة K_p للتفاعل عند 25 °C تساوي 5.5×10^{-5}

لذا فأن قيمة K_c للتفاعل تساوي :

أ- 22513.3 ب- 9×10^4 ج- 0.03 د- كل الاجابات السابقه خاطئه


8- للتفاعل المتزن : $Br_{2(g)} \rightleftharpoons 2Br_{(g)}$ قيمة K_p عند الاتزان 2558.4 بدرجة حراره 4000 K وقيمة K_f للتفاعل

بدلالة التراكيز المولاريه تساوي 1.56 فأن قيمة K_b تساوي :

أ- 0.2 ب- 20 ج- 7.8 د- كل الاجابات السابقه خاطئه


9- للتفاعل المتزن : $2H_{(g)} \rightleftharpoons I_{2(g)} + H_{2(g)}$ ثابت الاتزان $K_p = 2$ فأن التفاعل يتجه نحو النواتج عندما تكون

التراكيز المولاريه للمواد الناتجه والمتفاعله بوحدات mol/L هي الاتي :

أ- $[HI] = 0.1$, $[I_2] = 0.05$, $[H_2] = 0.05$ ب- $[HI] = 0.4$, $[I_2] = 0.1$, $[H_2] = 0.2$

ج- $[HI] = 0.01$, $[I_2] = 0.0002$, $[H_2] = 0.0025$ د- كل الاجابات السابقه خاطئه

سؤال (2 – 3) : علل مايأتي :

1- زيادة حجم اناء التفاعل لتفاعل غازي $\Sigma n_{g\,(Reactants)} < \Sigma n_{g\,(Products)}$ يؤدي الى خفض المنتوج ؟

ج / عند زيادة حجم الاناء يتجه التفاعل نحو المولات الأكبر (مولات المواد المتفاعلة) لذا ستقل كمية المنتوج

2- في التفاعل الافتراضي المتزن : $A_{(g)} \rightleftharpoons B_{(g)} + Energy$ لاتتغير حرارة إناء التفاعل عند زيادة الضغط الكلي ؟

ج / عند زيادة الضغط يتجه التفاعل المتزن الى المولات الاقل ولأن في هذا التفاعل عدد مولات النواتج والمتفاعلات متساوي لذا لن يتأثر موضع الاتزان بزيادة الضغط .لن تتغير حرارة التفاعل حيث ان كمية الحرارة المفقودة تساوي كمية الحرارة المكتسبة .

3- قيمة ثابت الاتزان للتفاعلات غير الانعكاسية تكون كبيرة جداً ؟

ج / ثابت الاتزان يمثل النسبة بين تراكيز المواد الناتجة و تراكيز المواد المتفاعلة عند الاتزان مرفوعة الى اس يمثل عدد مولاتها ولأن التفاعلات غير الإنعكاسية يكون احد تراكيزها او جميعها للمواد المتفاعلة =صفر لأنها تستهلك تماماً لذا فالكمية الناتجة تكون كبيرة جداً لذا تكون قيمة ثابت الاتزان كبيرة جداً .

4- ترتفع درجة حرارة تفاعل ماص للحرارة عندما : $K_c = 0.3$, $Q = 1$ ؟

ج / لان قيمة Q اكبر من K_c فالتفاعل سيتجه نحو المتفاعلات (خلفي) ، ولأن التفاعل ماص للحرارة ، فالتفاعل الخلفي باعث للحرارة ، اي تصبح كمية الحرارة المنبعثة بالاتجاه الخلفي اكبر من كمية الحرارة الممتصة بالاتجاه الامامي وتسبب ارتفاع حرارة التفاعل لذا سترتفع حرارة التفاعل .

5- يُعَدُّ التفاعل باعثاً للحرارة اذا أنخفضت قيمة K_c للتفاعل عند زيادة درجة الحراره ؟

ج / انخفاض قيمة K_c تعني أنخفاض تركيز النواتج وزيادة تركيز المواد المتفاعلة وهذا يعني أن التفاعل اتجه نحو الخلف ، لذا نستنج ان التفاعل الخلفي ماص للحرارة والامامي باعث للحرارة ، لذا يُعدّ التفاعل باعثاً للحرارة .

6- قيمة K_c تزداد عند رفع درجة حرارة التفاعل في حالة التفاعلات الماصة للحرارة ؟

ج / عند رفع درجة الحرارة فالتفاعل يتجه نحو الماص للتقليل من الفائض بدرجة الحرارة ، أي سيتجه التفاعل نحو الامام ، لذا تزداد النواتج ، ولأن K_c قيمته تتناسب طردياً مع تراكيز النواتج لذا تزداد قيمة K_c .

7- زيادة الضغط على خليط متوازن $(\Delta n_g = +1)$ فإن الاتزان ينزاح بأتجاه المتفاعلات ؟

ج / Δn_g قيمتها موجبة فهذا يعني عدد مولات النواتج في المعادلة أكبر من عدد مولات المواد المتفاعلة ، وعند زيادة الضغط يتجه التفاعل نحو المولات الاقل ، لذا فانه يتجه نحو المواد المتفاعلة.

8- تتوقف بعض التفاعلات تماماً بينما تظهر تفاعلات اخرى وكأنها متوقفة ؟

ج / التفاعلات التي تتوقف هي تفاعلات تامة ، لانه يحدث استهلاك تام لاحد او المواد المتفاعلة جميعها ، اما التي تظهر وكأنها متوقفة فهي تفاعلات مستمرة باتجاهين وصلت الى حالة الاتزان واصبحت التراكيز ثابته .

9- في التفاعل المتزن الاتي : $SO_{2(g)} + Energy \rightleftharpoons SO_{2(g)} + Cl_{2(g)}$ ترتفع حرارة التفاعل عند اضافة SO_2 الى خليط الاتزان ؟

ج / عند اضافة SO_2 تزداد تراكيز النواتج فتبدأ بالتخلص من الفائض بتحويل قسم من تراكيزها الى SO_2Cl_2 اي ينزاح التفاعل نحو الخلف ولأن التفاعل ماص للحرارة فالخلفي باعث للحرارة اي انها تنتج حرارة تصبح كمية الحرارة المنبعثة بالاتجاه الخلفي اكبر من كمية الحرارة الممتصة بالاتجاه الامامي لذا ترتفع حرارة التفاعل .

(العلم خير من المال ، لأن المال تحرسه والعلم يحرسك)

الفصل الثالث : الاتزان الايوني

تحدث التفاعلات الكيميائية في الغالب في المحاليل ولذلك تعتبر المحاليل مهمة جدا في الكيمياء . ويستعمل الماء و المذيبات العضوية بشكل واسع لتحضير المحاليل ، ويعرف المحلول على انه : مزيج متجانس يتكون من المذيب (الكميه الاكبر) والمذاب (الكميه الاقل) الذي قد يتكون من ماده واحده أو اكثر . وسوف نتناول في هذا الفصل المحاليل المائيه فقط (التي يكون فيها المذيب هو الماء) .

المواد الالكتروليتية و المواد غير الالكتروليتية :

تقسم المواد الى صنفين رئيسين بحسب قابلية محاليلها المائية على نقل التيار الكهربائي :

المواد الالكتروليتيه : هي المواد التي يكون لمحاليلها المائيه القدره على التوصيل الكهربائي مثل : $NaCl$, HCl , KNO_3

المواد الغير الكتروليتيه : هي المواد التي لايكون لمحاليلها المائيه القدره على التوصيل الكهربائي مثل : السكر والكحول .

الالكتروليتات :

هي المحاليل التي تتكون من ذوبان المركبات الايونيه والتساهميه المستقطبه في الماء حيث تنتج ايونات موجبه وأيونات سالبه ، ويمكن ان تكون املاح أو حوامض أو قواعد وتتميز بمايلي :

1- لها القابليه على التوصيل الكهربائي .

2- تكون محصلة الشحنة الكهربائية لأيوناتها مساوية للصفر، أي ان محاليها تكون متعادلة كهربائيا .

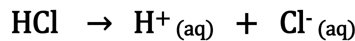
3- عند ذوبانها في مذيب مستقطب كالماء، فان محلولها سوف يتضمن ايونات موجبه وسالبه .

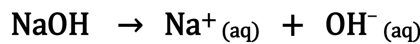
4- تعتمد قابليتها للتوصيل الكهربائي على طبيعة الايونات المكونة له وعلى تركيز الايونات فيه اضافة الى درجة حرارة المحلول.

يمكن تصنيف الالكتروليتات حسب قابليتها لنقل التيار الكهربائي الى صنفين هما :

الالكتروليتات القويه :

هي المواد التي ينتج عن ذوبانها في الماء محاليل عالية التوصيل للكهربائية، وذلك بسبب تفككها التام في محاليها المائية الى ايونات مثل : NH_4Cl , $NaOH$, $NaCl$, H_2SO_4 , HCl وهي تشمل الحوامض القويه والقواعد القويه ومعظم الاملاح الذائبه في الماء .


$HCl \rightarrow H^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$


$NaOH \rightarrow Na^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$


$NH_4Cl \rightarrow NH_4^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$

ملاحظه : يدل السهم المنفرد بأتجاه واحد (→) على ان التفاعل تام وغير انعكاسي .

ويمكن حساب تركيز الايون الموجب أو السالب الناتج من تفكك الالكتروليت القوي بطريقتين :

1- مباشرةً حسب المعادله التاليه : تركيز الايون = تركيز الالكتروليت الابتدائي × عدد مولات ذلك الايون (حسب معادلة التفكك الموزونه)

2- استعمال طريقة الجدول (كما مر بنا في الفصل الثاني)

تمرين (3 – 1) : احسب تراكيز الاصناف الايونيه في محاليل المركبات التاليه وحسب التراكيز المشار اليها :

أ – HBr (0.25 M) ب – KOH (0.055 M) ج- $CaCl_2$ (0.155 M) ؟

(أ)



$$HBr \rightarrow H^+ + Br^-$$

التركيز الابتدائي	0.25	0	0
التغير في التراكيز	−0.25	+0.25	+0.25
التراكيز النهائيه	0	0.25 M	0.25 M

(ب)



$$KOH \rightarrow K^+ + OH^-$$

التركيز الابتدائي	0.055	0	0
التغير في التراكيز	−0.055	+0.055	+0.055
التراكيز النهائيه	0	0.055 M	0.055 M

(ج)



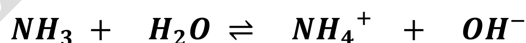
$$CaCl_2 \rightarrow Ca^{+2} + 2Cl^-$$

التركيز الابتدائي	0.155	0	0
التغير في التراكيز	−0.155	+0.155	+0.155
التراكيز النهائيه	0	0.155 M	0.155 M

ملاحظه : في هذا الفصل سوف نهمل الصف الثاني من الجدول (التغير في التراكيز) إختصاراً .

الالكتروليتات الضعيفه :

هي المواد التي ينتج عند ذوبانها في الماء محاليل ضعيفة التوصيل للكهرباء لكونها تتأين بشكل جزئي (محدود) مثل : AgCl , CH_3COOH , NH_3 وهي تشمل الحوامض الضعيفه والقواعد الضعيفه والاملاح شحيحة الذوبان في الماء :



$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$



$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$$



$$AgCl \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^+$$

ينتج عن الذوبان محلول يحتوي على ثلاثة اصناف : أيونات موجبه وايونات سالبه وجزيئات غير متأينه ، ويدل السهم المزدوج بأتجاهين (⇌) على ان التفاعل غير تام (انعكاسي) ، يمكن أن يصل فيها نظام التفاعل الى حالة اتزان بين الايونات يمين المعادلة والجزيئات التي في يسار المعادلة وتكون فيه سرعة تفكك الجزيئات (سرعة التفاعل الامامي) مساوية لسرعة اتحاد الايونات لتكوين الجزيئات (سرعة التفاعل الخلفي) ويوصف بانه اتزان أيوني و هو حالة اتزان حركي بين الايونات يمين المعادلة والمواد في

يسارها يكون فيها سرعة التفاعل الامامي تساوي سرعة التفاعل الخلفي وتكون فيها جميع مكونات المحلول في تفاعل مستمر مع بقاء تراكيزها ثابتة بثبوت درجة الحرارة .

ويمكن أن يعبر عنه بدلالة **ثابت الاتزان K_c** والذي يعرف على انه :

((حاصل ضرب التراكيز المولارية عند حالة الاتزان لنواتج التفاعل مقسومة على حاصل ضرب التراكيز المولارية عند حالة الاتزان للمكونات المتفاعلة كلٌ منها مرفوع الى أس مساو الى عدد مولات المكون الممثلة في المعادلة الكيميائية الموزونة)) :

يعبر عن ثابت الاتزان للامونيا $K_C = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$

ويعبر عن ثابت الاتزان لحامض الخليك $K_C = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]}$

ملاحظه :

1- تمثل الاقواس [ ] التراكيز المولارية للاصناف المكونة للمحلول عند حالة الاتزان ، وتكون القيمة العددية لثابت الاتزان Kc ثابته عند ثبوت درجة الحرارة .

2- لايذكر تركيز الماء في معادلة حساب ثابت الاتزان للامونيا لأن تركيزه كبير جداً مقارنةً مع تركيز بقية الاصناف لذا يبقى تركيزه ثابت تقريباً .

الحوامض والقواعد والاملاح (الالكتروليتات) الشائعة : (حفظ)

الحوامض		القواعد		الاملاح	
القوية	الضعيفه	القويه	الضعيفه	تامة التأين	شحيحة الذوبان
HCl	HF	$NaOH$	NH_3	$NaCl$	$AgCl$
HNO_3	HCN	KOH	CH_3NH_2	KNO_3	$Mg(OH)_2$
$HClO_4$	H_2CO_3	$Ca(OH)_2$	$C_6H_5NH_2$	K_2SO_4	Ag_2S
H_2SO_4	$HCOOH$	$Ba(OH)_2$	C_5H_5N	NH_4Cl	Hg_2Cl_2
HI	CH_3COOH	$Al(OH)_3$		KCN	$HgCl_2$
H_2CrO_4	H_3PO_4	$LiOH$		$NaNO_2$	CaF_2
$HMnO_4$	HNO_2	$RbOH$		$Mg(NO_3)_2$	$Pb_3(PO_4)_2$
HBr	C_6H_5OH			$AgNO_3$	$PbSO_4$
	$H_2C_2O_4$			$BaCl_2$	$BaSO_4$
				KI	$Zn(OH)_2$
				NaF	MgF_2
				$K_2Cr_2O_7$	$MgCO_3$
					Ag_2CrO_4
					$Ca_3(PO_4)_2$

تفكك الالكتروليتات الضعيفه :

يعرف الحامض حسب مفهوم برونشتد – لوري على انه :

الماده التي لها القابليه على فقدان بروتون لتكوين قاعده قرينه : ((قاعده قرينه + بروتون ⇌ حامض))، وقد يكون الحامض جزيئه متعادله أو ايون موجب أو ايون سالب مثل : HSO_4^- , NH_4^+ , CH_3COOH , HCl .

وتعرف القاعده حسب مفهوم برونشتد – لوري على انها :

الماده التي لها القابليه على اكتساب ذلك البروتون وتكوين حامض قرين : ((حامض قرين ⇌ بروتون + قاعده)) ، وقد تكون القاعده جزيئه متعادله أو أيون موجب أو أيون سالب مثل : OH^- , CH_3COO^- , NH_3 , CN^- .

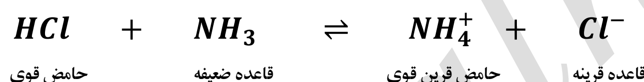
ملاحظات :

1- تعتمد قوة الحامض على مدى قدرته على فقدان البروتون وتعتمد قوة القاعده على مدى قدرتها على اكتساب البروتون وعلى الوسط الذى يحتوي هذه الاصناف .

2- لكل حامض برونشتد قاعدة قرينه تعاكسه بالقوه ، ولكل قاعدة برونشتد حامض قرين يعاكسها بالقوه .

3- القاعده القرينه هي الماده الناتجه من حامض برونشتد بعد فقدانه بروتون .

4- الحامض القرين هو الماده الناتجه من قاعدة برونشتد بعد اكتسابها البروتون .



$$HCl + NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + Cl^-$$

الحوامض الضعيفة :

تُعَدُّ الحوامض الضعيفة الكتروليتات ضعيفة لاتتأين كلياً في الوسط المائي لذلك فان عملية تفككها تخضع الى حالة اتزان بين الجزيئات غير المتفككة والايونات الناتجة من عملية التفكك والتي يمكن التعبير عنها بوساطة ثابت الاتزان K_a $(a \rightarrow \text{Acid})$:

$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^- \quad \Rightarrow \quad K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

ملاحظات :

1- تنطبق المعادله اعلاه على الحوامض الضعيفه دون الحوامض القويه التي تتفكك كلياً .

2- كلما ازدادت قيمة K_a ازداد مقدار التفكك وبالتالي ازدادت قوة الحامض النسبيه ، ⇦ (تناسب طردي) لذلك يمكن اعتباره مقياس لقوة الحامض النسبيه

3- يمكن ايجاد $[H^+]$ من معرفة تركيز الحامض الضعيف وقيمة ثابت تفككه .

4- يمكن ايجاد درجة التأين (التفكك) للحامض الضعيف حسب المعادلة :

درجة التفكك = تركيز الجزء المتأين من الماده عند الاتزان / التركيز الابتدائي للماده

أو

درجة التفكك = المتأين / الاصلي

5- يمكن ايجاد النسبه المئويه للتأين (التفكك) حسب المعادلة :

النسبه المئويه للتأين (التفكك) = درجة التفكك × 100 ٪ أو ٪ للتأين = $\frac{\text{المتأين}}{\text{الاصلي}}$ × 100 ٪

كيفية حل المسائل المتعلقه بالموضوع :

1- تكتب معادلة تفكك الحامض الضعيف وبشكل موزون كيميائياً

2- ينظم جدول (كما ورد في الفصل الثاني) يتضمن الصفوف (التراكيز الابتدائيه ، تراكيز الاتزان)

3- اذا كانت قيمة $K_a \geq 10^{-5}$ أو النسبه المئويه للتفكك $\leq$ 5٪ ، نستعمل طريق التقريب في حل المعادله (اهمال X المطروحه من التركيز الاصلي للحامض الضعيف) .

4- اذا كانت قيمة $K_a > 10^{-5}$ أو النسبه المئويه للتفكك $>$ 5 ٪ ، نستعمل طريق الدستور في حل المعادله :

وتتلخص طريقة الدستور بمايلي :

اذا كانت لدينا المعادلة الرياضيه التاليه : $aX^2 + bX + C = 0$ ⇦ $x = \frac{-b \pm \sqrt{(b^2-4ac}}{2a}$

وحل المعادلة يعطي قيمتين ل x احداهما موجبه (تؤخذ) ، وسالبه (تهمل) .

عزيزي الطالب : ارجو منك التركيز على طريقة التقريب حصراً ، ولقد أشير الى استخدام الدستور لاطلاع الطلبة على وجود مثل هذا النوع من الاسئلة ولا وجوب للتركيز على هذا الاستخدام في هذه المرحلة .

5- عند تخفيف الحامض فأن درجة تفككه سوف تزداد (وهذا متوقع حسب قاعدة لو شاتليه ، حيث تؤدي عملية التخفيف الى ازاحة موقع الاتزان الى موضع جديد لأزالة تأثير عملية التخفيف وذلك بأن يزداد تفكك الحامض) ، ولأيجاد تركيز الحامض بعد التخفيف :

تركيز الحامض بعد التخفيف = $\frac{\text{تركيز الحامض قبل التخفيف}}{\text{عدد مرات التخفيف}}$

تمرين (3 – 2) : جد تركيز ايون الهيدروجين في المحلول المائي لحامض الهيدروسيانيك $(K_a = 4.9 \times 10^{-10})$ تركيزه 0.2 M ؟

الحل /

	$HCN_{(aq)}$ ⇌	$H^+_{(aq)}$ +	$CN^-_{(aq)}$
التراكيز الابتدائية	0.2	0.0	0.0
التراكيز عند الاتزان	0.2 – X	X	X

نلاحظ ان $K_a < 10^{-5}$ لذلك سوف نستعمل طريقة التقريب :

$K_a = \frac{[H^+][CN^-]}{[HCN]}$ ⇨ $4.9 \times 10^{-10} = \frac{(X)(X)}{(0.2-X)}$ ⇨ $X = 0.99 \times 10^{-5}\ M = [H^+]$

تهمل

مثال : احسب درجة التفكك والنسبه المئويه للتأين لمادة HF $(K_a = 6.8 \times 10^{-4})$ في محلولها المائي الذي تركيزه 0.1 M ؟

الحل /

	$HF_{(aq)} \rightleftharpoons$	$H^+_{(aq)}$ +	$F^-_{(aq)}$
التراكيز الابتدائية	0.1	0.0	0.0
التراكيز عند الاتزان	0.1 – X	X	X

نلاحظ ان $K_a < 10^{-5}$ لذلك سوف نستعمل طريقة الدستور :

$$K_a = \frac{[H^+][F^-]}{[HF]} \Rightarrow 6.8 \times 10^{-4} = \frac{(X)(X)}{(0.1-X)} \Rightarrow X^2 - 6.8 \times 10^{-4}X + 6.8 \times 10^{-5} = 0$$

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{(b^2-4ac}}{2a} \Rightarrow x = \frac{-6.8\times10^{-4} \pm \sqrt{(6.8\times10^{-4})^2 - 4\times6.8\times10^{-5}}}{2} \Rightarrow x = 7.91\times10^{-3}$$

درجة التفكك = تركيز الجزء المتأين من الماده عند الاتزان / التركيز الابتدائي للماده ⇦ $= \frac{7.91\times10^{-3}}{0.1}$ ⇦ 0.079

النسبه المئويه للتأين (التفكك) = درجة التفكك × 100 ٪ ⇦ = 0.079 × 100 ٪ ⇦ 7.9 ٪

تمرين (3 – 3) : احسب تركيز أيون الهيدروجين المائي في المحلول المائي للفينول C_6H_5OH ، $(K_a = 1.3 \times 10^{-10})$ الذي تركيزه : أ– 0.2 M ب– بعد تخفيفه لمئة مره ؟

الحل / (أ)

	$C_6H_5OH_{(aq)} \rightleftharpoons$	$H^+_{(aq)}$ +	$C_6H_5O^-_{(aq)}$
التراكيز الابتدائية	0.2	0.0	0.0
التراكيز عند الاتزان	0.2 – X	X	X

نلاحظ ان $K_a > 10^{-5}$ لذلك سوف نستعمل طريقة التقريب :

$$K_a = \frac{[H^+][C_6H_5O^-]}{[C_6H_5OH]} \Rightarrow 1.3 \times 10^{-10} = \frac{(X)(X)}{(0.2-X)} \Rightarrow X = 0.51 \times 10^{-5}\ M = [H^+]$$

تهمل

ب) تركيز الحامض بعد التخفيف = تركيز الحامض قبل التخفيف / عدد مرات التخفيف ⇦ $= \frac{0.2}{100}$ ⇦ 0.002 M

	$C_6H_5OH_{(aq)} \rightleftharpoons$	$H^+_{(aq)}$ +	$C_6H_5O^-_{(aq)}$
التراكيز الابتدائية	0.002	0.0	0.0
التراكيز عند الاتزان	0.002–X	X	X

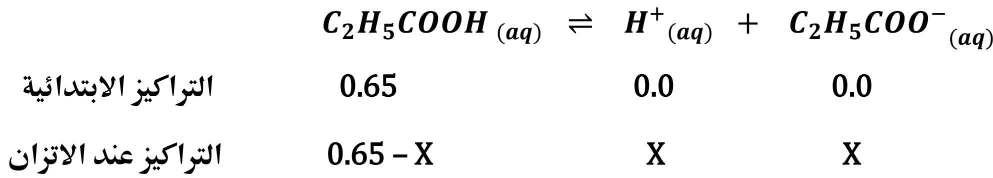
بما ان $K_a > 10^{-5}$ لذلك سوف نستعمل طريقة التقريب :

$$K_a = \frac{[H^+][C_6H_5O^-]}{[C_6H_5OH]} \Rightarrow 1.3 \times 10^{-10} = \frac{(X)(X)}{(0.002-X)} \Rightarrow X = 0.51 \times 10^{-6}\ M = [H^+]$$

تهمل

سؤال (3 – 10) : اذا علمت ان قيمة K_a لحامض البروبانويك C_2H_5COOH تساوي 1.3×10^{-5} ، ماالنسبه المئويه لتفكك الحامض في محلوله المائي ذي تركيز 0.65 M ؟

الحل /



$$C_2H_5COOH_{(aq)} \rightleftharpoons H^+_{(aq)} + C_2H_5COO^-_{(aq)}$$

التراكيز الابتدائية	0.65	0.0	0.0
التراكيز عند الاتزان	0.65 – X	X	X

نلاحظ ان $K_a \le 10^{-5}$ لذلك سوف نستعمل طريقة التقريب :

$$K_a = \frac{[H^+][C_2H_5COO^-]}{[C_2H_5COOH]} \Rightarrow 1.3 \times 10^{-5} = \frac{(X)(X)}{(0.65-X)} \Rightarrow X = 2.91 \times 10^{-3}\ M = [H^+]$$

تهمل

درجة التفكك = تركيز الجزء المتأين من الماده عند الاتزان / التركيز الابتدائي للماده ⇦ $= \frac{2.9 \times 10^{-3}}{0.65}$ ⇦ 0.0045

النسبه المئويه للتأين (التفكك) = درجة التفكك × 100 ٪ ⇦ = 0.0045 × 100 ٪ ⇦ 0.45 ٪

سؤال (3 – 17) : يتأين حامض الخليك في محلوله المائي ذو التركيز 0.01 M بمقدار 4.2 % ، احسب ثابت تأين الحامض ؟

الحل /



$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$$

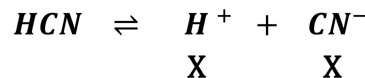
X X

٪ للتأين = المتأين / الاصلي × 100 ٪ ⇦ 4.2 = المتأين / 0.01 × 100 ٪ ⇦ المتأين = $[H^+] = 4.2 \times 10^{-4}$ M

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]} \Rightarrow K_a = \frac{(4.2\times10^{-4})^2}{0.01} \Rightarrow K_a = 1.76 \times 10^{-5}$$

سؤال (3 – 26) : اذا علمت ان النسبه المئويه لتفكك 0.1 M حامض الهيدرو سيانيك HCN تساوي 0.01 % ، كم هو ثابت تأين هذا الحامض ؟

الحل /



$$HCN \rightleftharpoons H^+ + CN^-$$

X X

٪ للتأين = المتأين / الاصلي × 100 ٪ ⇦ 0.01 = المتأين / 0.1 × 100 ٪ ⇦ المتأين = $[H^+] = 10^{-5}$ M

$$K_a = \frac{[H^+][CN^-]}{[HCN]} \Rightarrow K_a = \frac{(10^{-5})^2}{0.1} \Rightarrow 10^{-9}$$

الحوامض الضعيفة أحادية البروتون و المتعددة البروتون :

تعرف الحوامض احادية البروتون : هي تلك الحوامض التي تمتلك ذرة هيدروجين واحدة قابلة (للتأين)بروتون حامضي واحد ولذلك يكون لها ثابت تفكك واحد مثل : HCl , HF .

وتعرف الحوامض متعددة البروتون : هي تلك الحوامض التي تمتلك اكثر من ذرة هيدروجين واحدة قابلة (للتأين) اكثر من بروتون حامضي واحد ولذلك يكون لها اكثر من ثابت تفكك واحد مثل : H_3PO_4 , H_2SO_4 ، ويكون $K_{a1} > K_{a2} > K_{a3}$ أي ان الحامضيه تقل كلما فقد بروتوناً ؟ ويعود السبب في ذلك الى نقصان قابلية الاصناف التي تحمل شحنة سالبة على فقدان بروتون موجب الشحنة بسبب ازدياد التجاذب الالكتروستاتيكي بين ايونات ذوات الشحنات المختلفة .

القواعد الضعيفه :

تعرف القاعدة الضعيفة حسب مفهوم برونشتد على انها الصنف الذي له قابلية جزئية(غير تامة)على اكتساب البروتونات من المذيب، ولذلك فانها تتميز بان لها ثابت تفكك ويرمز له بالرمز K_b (b → Base) :

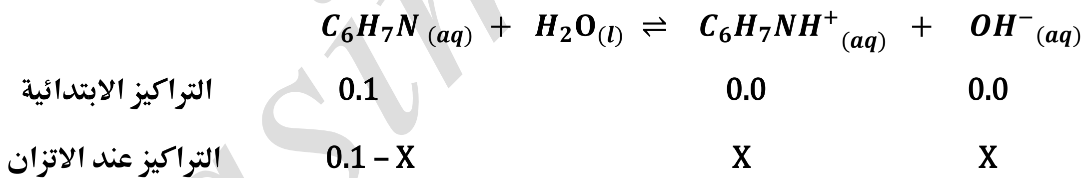


$$B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^- \quad \Rightarrow \quad K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$$

ملاحظه : تطبق كافة الملاحظات والقوانين السابق ذكرها في موضوع الحوامض الضعيفه ، وعند حل الامثلة الحسابية المتعلقة بالقواعد الضعيفة يتبع نفس الاسلوب الذي أُستخدمَ عند التعامل مع الحوامض الضعيفة باستخدام التقريب من عدمه .

تمرين (3 – 4) : احسب درجة التأين للمحلول المائي للأنلين C_6H_7N $(K_b = 3.8 \times 10^{-10})$ الذي تركيزه يساوي 0.1 M ؟

الحل /



	$C_6H_7N_{(aq)}$ + $H_2O_{(l)}$ ⇌	$C_6H_7NH^+_{(aq)}$ +	$OH^-_{(aq)}$
التراكيز الابتدائية	0.1	0.0	0.0
التراكيز عند الاتزان	0.1 – X	X	X

نلاحظ ان $K_a < 10^{-5}$ لذلك سوف نستعمل طريقة التقريب :

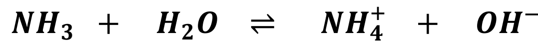
$$K_b = \frac{[C_6H_7NH^+][OH^-]}{[C_6H_7N]} \Rightarrow 3.8 \times 10^{-10} = \frac{(X)(X)}{(0.1 - X)} \Rightarrow X = 0.62 \times 10^{-5}\ M = [OH^-]$$

تهمل

درجة التأين = تركيز الجزء المتأين من الماده عند الاتزان / التركيز الابتدائي للماده ⇐ $\frac{0.62 \times 10^{-5}}{0.1}$ ⇐ 6.2×10^{-5}

سؤال (3 – 11) : ماتركيز الامونيا NH_3 في المحلول المائي الذي يكون في حالة اتزان مع $[NH_4^+] = 0.01\ M$ و $[OH^-] = 1.2 \times 10^{-5}$ M ، علماً ان ثابت تفكك الامونيا 1.8×10^{-5} ؟

الحل /



$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} \Rightarrow 1.8 \times 10^{-5} = \frac{(0.01)(1.2\times10^{-5})}{[NH_3]} \Rightarrow [NH_3] = 6.67 \times 10^{-3}$$

التأين الذاتي للماء :

هو تفاعل كيميائي يتم فيه انتقال بروتون من جزيئة ماء الى جزيئة ماء اخرى لتكوين ايون الهيدرونيوم H_3O^+ وايون الهيدروكسيد ، وتعتبر هذه العملية عملية برتنة ذاتية (انتقال بروتون بشكل تلقائي) وهي المسؤولة عن الصفة الامفوتيرية للماء ، ويمكن حدوث هذه العمليه في الماء النقي أو في المحاليل المائيه .



$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ \ OH^- \quad \text{or} \quad H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

توصف عملية الأتزان هذه بدلالة ثابت الحاصل الايوني للماء K_w :

$$K_w = [H^+][OH^-] \Rightarrow K_w = (1 \times 10^{-7})(1 \times 10^{-7}) \Rightarrow K_w = 1 \times 10^{-14}$$

ان الماء النقي هو وسط متعادل(اي انه ليس حامضيا ولا قاعديا)، لذلك يكون تركيز ايونات الهيدروجين المائية مساويا لتركيز ايونات الهيدروكسيد المائية .

وعند اضافة حامض معين للماء النقي سوف يزداد $[H^+]$ وبالتالي وحسب قاعدة لوشاتليه سوف يؤدي ذلك الى انخفاض $[OH^-]$ للمحافظه على عملية الاتزان وبقاء قيمة ثابت الحاصل الايوني K_w ثابته دوماً (1×10^{-14}) .

أما عند اضافة قاعده معينه للماء النقي سوف يزداد $[OH^-]$ وبالتالي وحسب قاعدة لوشاتليه سوف يؤدي ذلك الى انخفاض $[H^+]$ للمحافظه على عملية الاتزان وبقاء قيمة ثابت الحاصل الايوني K_w ثابته دوماً (1×10^{-14}) .

ملاحظات :

1- يمكن باستخدام العلاقه : $K_w = [H^+][OH^-]$ حساب $[H^+]$ بدلالة $[OH^-]$ وبالعكس حيث ان $K_w = 1 \times 10^{-14}$

2- عند اضافة حامض فأن $[H^+]$ يزداد ويصبح مساوياً الى (1×10^{-14} + $[H^+]$ القادم من الحامض) ، وإذا كان الحامض قوي يهمل المقدار 1×10^{-14} لصغر قيمته نسبةً الى $[H^+]$ القادم من الحامض ، ومن ثم نجد $[OH^-]$ حسب المعادلة اعلاه .

3- عند اضافة قاعده فأن $[OH^-]$ يزداد ويصبح مساوياً الى (1×10^{-14} + $[OH^-]$ القادم من القاعده) ، وإذا كانت القاعده قويه يهمل المقدار 1×10^{-14} لصغر قيمته نسبةً الى $[OH^-]$ القادم من القاعده ، ومن ثم نجد $[H^+]$ حسب المعادلة اعلاه .

تمرين (3 – 5) : احسب تركيز ايونات الهيدروجين المائيه في محلول يحتوي على ايونات الهيدروكسيد المائيه بتراكيز :

أ – 0.01 M   ب – 2×10^{-9} M ؟

الحل /

أ) $K_w = [H^+][OH^-] \Rightarrow [H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} \Rightarrow [H^+] = \frac{1\times10^{-14}}{0.01} \Rightarrow 1 \times 10^{-12}$ M

ب) $K_w = [H^+][OH^-] \Rightarrow [H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} \Rightarrow [H^+] = \frac{1\times10^{-14}}{2\times10^{-9}} \Rightarrow 5 \times 10^{-6}$ M

سؤال (3 – 1) : المعادله الاتيه تبين حالة الاتزان بين جزيئات الماء وأيوناته : $2H_2O_{(l)} \rightleftharpoons 2H_3O^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$:

أ – هل يتأثر اتزان هذا النظام بتغير درجة الحراره ؟ ب – ماقيمة ثابت الحاصل الايوني للماء عند 25 °C ، وكم هو تركيز أيون الهيدروجين وتركيز أيون الهيدروكسيد في الماء النقي ؟

الحل /

أ – نعم يتأثر النظام المتزن بتغير درجة الحرارة ، حيث ان زيادة درجة الحراره يؤدي الى زيادة تفكك الماء لأن التفاعل ماص للحراره (بالتسخين يترجح التفاعل الماص) .

ب – قيمة ثابت الحاصل الايوني للماء عند 25 °C = 10^{-14} ، وأن $[OH^-] = [H^+]$ في الماء النقي = 10^{-7}

الأس الهيدروجيني (الدالّه الحامضيه) pH :

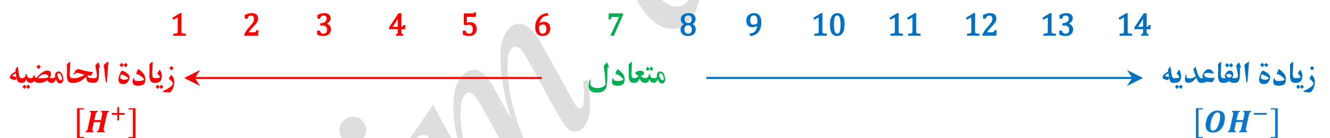
يستخدم الأس الهيدروجيني pH للتعبير عن حامضية أو قاعدية المحلول عند معرفة التراكيز المولاريه $[OH^-]$ أو $[H^+]$ بمجموعة الارقام الموجبه من 0 الى 14 بدلاً من استخدام التراكيز الصغيره جداً ل $[OH^-]$ أو $[H^+]$

$$pH = -log\,[H^+] \quad ⇨ \quad [H^+] = 10^{-pH}$$

$$pOH = -log\,[OH^-] \quad ⇨ \quad [OH^-] = 10^{-pOH}$$

$$pH + pOH = 14$$

المخطط ادناه يوضح العلاقه بين قيمة pH ومدى حامضية أو قاعدية المحلول :



ملاحظات :

1) كلما ازدادت قيمة pH قلت الحامضيه وأزدادت القاعديه ، وكلما قلت pH ازدادت الحامضيه وقلت القاعديه .

2) كلما ازدادت قيمة pH قل $[H^+]$ وأزداد $[OH^-]$ ، وكلما قلت قيمة pH ازداد $[H^+]$ وقل $[OH^-]$.

3) يتناسب pH طردياً مع $[OH^-]$ وعكسياً مع $[H^+]$

4) من الممكن ان تكون قيمة pH أقل من الواحد واكبر من 14 في الحوامض والقواعد المركزه جداً

معلومات رياضيه مهمه :

1) $log\,x = y \quad ⇨ \quad x = 10^y$

2) $log\,10^{\pm n} = \mp n$

3) $log\,x^y \quad ⇨ \quad y\,log\,x$

4) $ln\,x = y \quad ⇨ \quad x = e^x \quad ⇨ \quad x = 2.718^y$

5) $ln\,x = 2.303\,log\,x$

6) $\log x = \frac{\ln x}{2.303}$

7) $\log (x \cdot y) = \log x + \log y$

8) $\log (\frac{x}{y}) = \log x - \log y$

9) $\ln x = y$, $\ln z = y$ ⇨ $x = z$

ملاحظات :

1) كيفية ايجاد قيمة pH اذا علمنا $[H^+]$ (بدون استخدام الحاسبه) :

مثال / جد قيمة pH لمحلول مائي تركيز ايونات الهيدروجين يساوي 2.51×10^{-11} ؟ استفد : $\log 2.51 = 0.4$

الحل /

$pH = -\log [H^+]$

$pH = -\log (2.51 \times 10^{-11})$ ⇨ ∵ $\log (x \cdot y) = \log x + \log y$

$pH = -(\log 2.51 + \log 10^{-11})$ ⇨ ∵ $\log 10^{\pm n} = \mp n$

$pH = -(0.4 + (-11))$

$pH = 10.6$

2) كيفية ايجاد قيمة $[H^+]$ اذا علمنا pH (بدون استخدام الحاسبه) :

مثال / ماهو تركيز أيونات الهيدروجين في محلول مائي دالته الحامضيه $pH = 10.6$ ؟ استفد : $\log 2.51 = 0.4$

الحل /

$\log x = y$ ⇨ $y = 10^x$; $\log 2.51 = 0.4$ ⇨ $2.51 = 10^{0.4}$

$[H^+] = 10^{-pH}$

$[H^+] = 10^{-10.6}$

نجزء المقدار ($10^{-10.6}$) الى جزئين بحيث يكون :

الجزء الاول عشره أُس ناتج تقريب الأُس 10.6 الى اقرب (اعلى) عدد صحيح ⇦ 10^{-11}

والجز الثاني عشره أُس مقدار الزياده التي تم التقريب بها (11−10.6 = 0.4) ⇦ $10^{0.4}$:

$[H^+] = 10^{0.4} \times 10^{-11}$

$[H^+] = 2.51 \times 10^{-11}$ M

طريقه ثانيه :

$[H^+] = 10^{-10.6}$

$[H^+] = 10^{-10.6} \times 10^{+11} \times 10^{-11}$

$[H^+] = 10^{0.4} \times 10^{-11}$

$[H^+] = 2.51 \times 10^{-11}$ M

تمرين (3 – 6) : احسب قيم الداله الحامضيه pH للمحاليل الاتيه : (أ) 6×10^{-4} HCl (ب) 0.03 M H_2SO_4 ؟

استفد : $\log 6 = 0.78$.

الحل /

أ)



$$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$$

التراكيز الابتدائيه	6×10^{-4}	0	0
التراكيز عند الاتزان	0	6×10^{-4}	6×10^{-4}

$$pH = -log\,[H^+]$$
$$pH = -log\,(6 \times 10^{-4})$$
$$pH = -(log\ 6 + log 10^{-4})$$
$$pH = -(0.78 + (-4)) \quad \Rightarrow \quad pH = 3.22$$

ب)



$$H_2SO_4 \rightarrow 2H^+ + SO_4^-$$

التراكيز الابتدائيه	0.03	0	0
التراكيز عند الاتزان	0	2×0.03	0.03

$$[H^+] = 2 \times 0.03 \quad \Rightarrow \quad 0.06\ \text{M}$$
$$pH = -log\,[H^+]$$
$$pH = -log\,(0.06)$$
$$pH = -log\,(6 \times 10^{-2})$$
$$pH = -(log\ 6 + log 10^{-2})$$
$$pH = -(0.78 + (-2))$$
$$pH = 1.22$$

تمرين (3 – 7) : اذا علمت ان pH محلول لحامض النتريك يساوي 3.32 ماهي مولارية المحلول ؟

استفد : $\log 4.79 = 0.68$

الحل /

$$log\ x = y \quad \Rightarrow \quad y = 10^x \quad ; \quad \log 4.78 = 0.69 \quad \Rightarrow \quad 4.79 = 10^{0.68}$$
$$[H^+] = 10^{-pH}$$
$$[H^+] = 10^{-3.32} \times 10^{+4} \times 10^{-4}$$
$$[H^+] = 10^{0.68} \times 10^{-4}$$
$$[H^+] = 4.79 \times 10^{-4}\ M$$

سؤال (3 – 2) : جد مقدار التغير في قيمة pH للماء عند اضافة الى لتر من المحاليل الاتيه : (1) 1 mL من HCl تركيزه 10 M (2) 1 mL من NaOH تركيزه 10 M ؟

الحل / $pH_1 = 7$ ⇨ للماء المقطر ، $\Delta pH = pH_2 - pH_1$

(1) $M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$ ⇨ $10 \times \frac{1}{1000} = M_2 \times 1$ ⇨ $M_2 = 10^{-2}\ M = [H^+]$

$pH = -log\,[H^+]$ ⇨ $pH = -log\,10^{-2}$ ⇨ $pH_2 = 2$ ⇨ $\Delta pH = 2 - 7 = -5$

(2) $M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$ ⇨ $10 \times \frac{1}{1000} = M_2 \times 1$ ⇨ $M_2 = 10^{-2}\ M = [OH^-]$

$pOH = -log\,[OH^-]$ ⇨ $pOH = -log\,10^{-2}$ ⇨ $pOH = 2$ ⇨ $pH_2 = 12$ ⇨ $\Delta pH = 12 - 7 = +5$

سؤال (3 – 4) : ماعدد غرامات CH_3COOH (M= 60 g/mol) الواجب اضافتها الى 250 mL من الماءالمقطر ليصبح pH المحلول بعد الاضافه 2.7 ، علماً ان pK_a للحامض = 4.74 ؟

الحل /

$pH = -log\,[H^+]$ ⇨ $[H^+] = 10^{-pH}$ ⇨ $[H^+] = 10^{-2.7}$ ⇨ $[H^+] = 1.9 \times 10^{-3}$

$pK_a = 4.74$ ⇨ $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$

$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]}$ ⇨ $1.8 \times 10^{-5} = \frac{(1.9 \times 10^{-3})^2}{[CH_3COOH]}$ ⇨ $[CH_3COOH] = 0.2$

$M = \frac{m}{M \times V_L}$ ⇨ $0.2 = \frac{m}{60 \times \frac{250}{1000}}$ ⇨ $m = 3\ g$

سؤال (3 – 25) : كم هي كتلة هيدروكسيد البوتاسيوم (M = 56 g/mol) اللازم اضافتها الى 200 mL من الماء لتصبح قيمة PH المحلول الناتج تساوي 11 ؟

الحل /

$pH = -log\,[H^+]$ ⇨ $[H^+] = 10^{-pH}$ ⇨ $[H^+] = 10^{-11}$ ⇨ $[OH^-] = \frac{10^{-14}}{10^{-11}}$ ⇨ $[OH^-] = 10^{-3}$

$M = \frac{m}{M \times V_L}$ ⇨ $10^{-3} = \frac{m}{56 \times \frac{200}{1000}}$ ⇨ $m = 0.0112\ g$

تمرين (3 – 8) : اكمل الجدول الاتي ، هل وجدت علاقه واضحه بين pH و pOH لكل محلول ! ماهي ؟

الحل /

المحلول	$[H^+]$	$[OH^-]$	pH	pOH
0.15 M HI	0.15	6.67×10^{-14}	0.82	13.18
0.06 M RbOH	1.67×10^{-13}	0.06	12.78	1.22
0.02 M $Ba(OH)_2$	2.5×10^{-13}	0.04	12.60	1.40
0.0003 M $HClO_4$	0.0003	3.33×10^{-11}	3.53	10.47

سؤال (3 – 7) : اكمل الفراغات في الجدول الاتي : (سوال شبه مكرر عن التمرين اعلاه !!!!!)

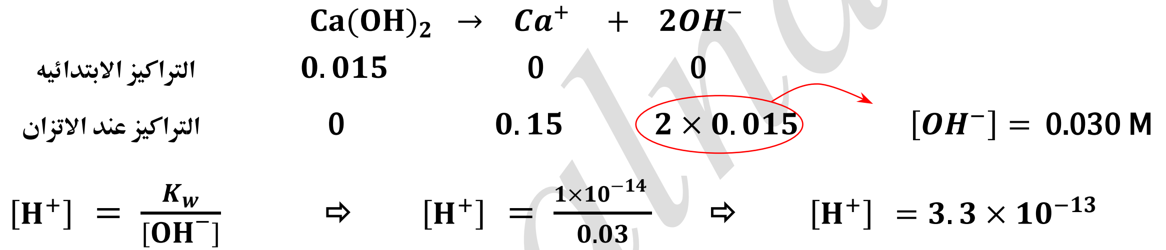
الحل /

المحلول	$[H^+]$	$[OH^-]$	pH	pOH
0.15 M HI	0.15	6.67×10^{-14}	0.82	13.18
0.15 M HF	9.77×10^{-3}	1.02×10^{-12}	2.01	11.99
0.06 M RbOH	1.67×10^{-13}	0.06	12.78	1.22
0.05 M $Ca(OH)_2$	1.00×10^{-13}	0.1	13.00	1.00
0.75 M NH_4OH	2.72×10^{-13}	3.67×10^{-3}	11.56	2.44

علماً أن ثابت تفكك الامونيا 1.8×10^{-5} و ثابت تفكك فلوريد الهيدروجين 6.5×10^{-4} .

تمرين (3 – 9) : احسب قيم $[H^+]$ و pH و $[OH^-]$ و pOH للمحلول المائي ل $Ca(OH)_2$ تركيزه 0.015 M
هل المحلول حامضي أم قاعدي ولماذا ؟

الحل /



$$Ca(OH)_2 \rightarrow Ca^+ + 2OH^-$$

التراكيز الابتدائيه: 0.015   0   0

التراكيز عند الاتزان: 0   0.15 2×0.015 → $[OH^-] = 0.030$ M

$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} \Rightarrow [H^+] = \frac{1\times10^{-14}}{0.03} \Rightarrow [H^+] = 3.3 \times 10^{-13}$$

طريق للحل :

$$pOH = -log\,[OH^-] \Rightarrow pOH = -log\,(0.030) \Rightarrow pOH = -log\,(3 \times 10^{-2})$$

$$pOH = -(log\ 3 + log10^{-2}) \Rightarrow pOH = -(0.48 + (-2)) \Rightarrow pOH = 1.52$$

$$pH = 14 - pOH \Rightarrow pH = 14 - 1.52 \Rightarrow pH = 12.48$$

طريق آخر للحل :

$$pH = -log\,[H^+] \Rightarrow pH = -log\,(3.3 \times 10^{-13})$$

$$pH = -(log\ 3.3 + log10^{-13}) \Rightarrow pH = -(0.52 + (-13))$$

$$pH = 12.84 \Rightarrow pOH = 14 - 12.48 \Rightarrow pOH = 1.52$$

سؤال (3 – 8) : اكمل الفراغات في الجدول الاتي :

$[H_3O^+]$	pH	$[OH^-]$	pOH	رقم المحلول
$[H^+] = 10^{-pH}$ $[H^+] = 10^{-3.84}$ $[H^+] = 1.45 \times 10^{-4}$	3.84	$[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]}$ $[OH^-] = \frac{1\times10^{-14}}{1.45\times10^{-4}}$ $[OH^-] = 6.89 \times 10^{-11}$	$pOH = 14 - pH$ $pOH = 14 - 3.84$ $pOH = 10.16$	1
2.45×10^{-13}	12.61	4.07×10^{-12}	1.39	2

7.94×10^{-12}	11.10	1.26×10^{-3}	2.90	3
2.95×10^{-5}	4.53	3.39×10^{-10}	9.47	4

سؤال (3 – 28) : احسب قيمة الاس الهيدروجيني لمحلول نتج من تخفيف 1 mL من 13.6 M حامض الهيدروكلوريك الى لتر من الماء ؟

الحل /

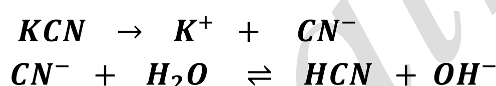
$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2 \quad \Rightarrow \quad 13.6 \times \frac{1}{1000} = M_2 \times 1 \quad \Rightarrow \quad M_2 = 1.36 \times 10^{-2}\ \text{M} = [H^+]$$

$$pH = -log\,[H^+] \quad \Rightarrow \quad pH = -log\,1.36 \times 10^{-2} \quad \Rightarrow \quad pH = 1.866$$

التمذوب Solvolysis :

هو عملية تفاعل الماده المذابه مع المذيب (المستعمل لاذابتها) واذا كان المذيب هو الماء فانها تدعى بالتحلل المائي (تفاعل الماده المذابه مع الماء) .

التحلل المائي : هو تفاعل أيون موجب (حامض قرين) أو أيون سالب (قاعدة قرينة) مع جزيئات الماء حيث يتكون نتيجة لذلك حامض ضعيف أو قاعدة ضعيفة ، مثال ذلك :



$$KCN \rightarrow K^+ + CN^-$$
$$CN^- + H_2O \rightleftharpoons HCN + OH^-$$

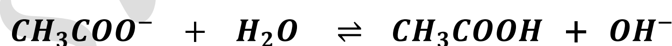
المحاليل المائيه للحوامض الضعيفه :

عندما يتأين الحامض الضعيف فأنه ينتج H^+ بالاضافه الى الجذر السالب (القاعده القرينه القويه) :



$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$$

ثم يتفاعل الجذر السالب مع الماء لتكوين جزيء الحامض الضعيف (مره اخرى) بالاضافه الى ايونات الهيدروكسيد :

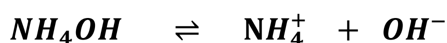


$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$$

وباستمرار العمليه تتكون زيادة من ايونات الهيدروكسيد لذلك يصبح المحلول قاعدي .

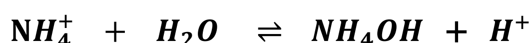
المحاليل المائيه للقواعد الضعيفه :

عندما تتأين القاعده الضعيفه فأنه ينتج OH^- بالاضافه الى الجذر الموجب (الحامض القرين القوي) :



$$NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

ثم يتفاعل الجذر الموجب مع الماء لتكوين جزيء القاعده الضعيفه (مره اخرى) بالاضافه الى ايونات الهيدروجين :



$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH + H^+$$

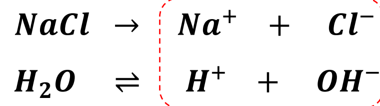
وباستمرار العمليه تتكون زيادة من ايونات الهيدروجين لذلك يصبح المحلول حامضي .

(الشاخص في طلب العلم كالمجاهد في سبيل الله)

المحاليل المائيه للاملاح :

اولاً : الاملاح المشتقه من قاعده قويه وحامض قوي (الاملاح المتعادله $pH = 7$) :

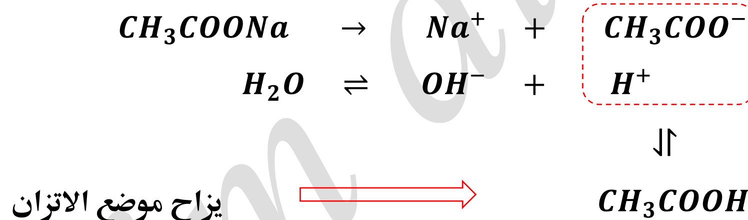
حيث تتكون هذه الاملاح من اتحاد الايون الموجب للقاعده مع الايون السالب للحامض و تكون المحاليل المائيه لها متعادله ؟ بسبب عدم مقدرة الايون الموجب للملح (حامض قرين ضعيف) ولا الايون السالب (قاعده ضعيفه) على التفاعل بشكل ملحوظ مع الماء كما في ملح كلوريد الصوديوم :



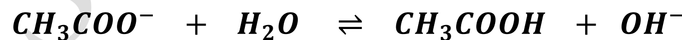
عند ذوبانها في الماء تتفكك إلى ايونات موجبة تعود للقاعدة القوية وسالبة تعود للحامض القوي وكلا الايونين قرين ضعيف لا يتفاعل مع الماء لذا تبقى محاليلها متعادلة .

ثانياً : الاملاح المشتقه من قاعده قويه وحامض ضعيف (الاملاح القاعديه $pH > 7$) :

تكون المحاليل المائيه لها ذات صفات قاعديه بسبب قابلية الايون السالب للملح (قاعده قرينه قويه) على التفاعل مع H^+ الماء لتكوين زياده من ايونات الهيدروكسيد ، فمثلاً عند ذوبان ملح خلات الصوديوم (ملح مشتق من $NaOH$ و CH_3COOH) فانه يتفكك بشكل تام :



يتفاعل الايون السالب (جذر الخلات) مع أيون H^+ لتكوين حامض الخليك ونتيجةً لذلك يقل تركيز H^+ وحسب قاعدة لوشاتليه يتجه التفاعل بالاتجاه الذي يعوض ذلك النقص مما يؤدي الى زياده في تركيز OH^- ويصبح المحلول قاعدي .



يمكن التعبير عن هذا التفاعل المتوازن بدلالة ثابت التحلل المائي K_h :

$$K_h = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]}$$

وبشكل عام

$$K_h = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]}$$

نضرب البسط والمقام بالمقدار $[H^+]$:

$$K_h = \frac{[HA][OH^-]}{[A]} \times \frac{[H^+]}{[H^+]}$$

نعيد ترتيب المعادلة

$$K_h = \frac{[HA]}{[A][H^+]} \times \frac{[H^+][OH^-]}{1}$$

$$K_h = \frac{1}{K_a} \times \frac{K_w}{1} \Rightarrow K_h = \frac{K_w}{K_a} \Rightarrow$$ نأخذ $-log$ الطرفين

$$-log\, K_h = -log\, K_w - log\, K_a \Rightarrow pK_h = pK_w - pK_a$$

K_h : ثابت التحلل المائي

K_w : ثابت الحاصل الايوني

K_a : ثابت تفكك الحامض الضعيف الذي اشتق من الملح

يمكن ايجاد علاقه رياضيه لحساب تركيز ايون $[H^+]$ و pH هذا النوع من الاملاح في محاليلها المائيه وكمايلي :

$$K_h = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} \quad ⇨ \quad K_h = \frac{[OH^-]^2}{[A^-]}$$

لأن كمية $[OH^-]$ مساويه الى $[HA]$ لانه في نفس الوقت الذي تنتج أيون OH^- من الماء يتكون HA بالمقابل

واذا عبرنا عن $[A^-]$ ⇦ C (تركيز الجذر السالب = تركيز الملح) تصبح المعادلة :

$$K_h = \frac{[OH^-]^2}{C}$$

وبما ان ⇨ $K_h = \frac{K_w}{K_a}$ ⇨ $\frac{[OH^-]^2}{C} = \frac{K_w}{K_a}$

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{C.K_w}{K_a}} \quad \text{------ ①}$$

ومن علاقة ثابت الحاصل الايوني : $[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]}$ وبعد ترتيب المعادله نحصل على :

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w.K_a}{C}} \quad \text{------ ②}$$

وبأخذ $-\log$ الطرفين نحصل على :

$$pH = \frac{1}{2}\,(pK_w + pK_a + \log C) \quad \text{------ ③}$$

ملاحظات :

1) يمكن استخدام العلاقات الاخيره لحساب $[H^+]$ و pH للمحاليل المائيه للاملاح المشتقه من قواعد قويه وحوامض ضعيفه وان استخدام اي منها يمكن ان يوصل الى الاخرى والى نفس النتيجة

2) ان معطيات السؤال هي التي توجه الطالب الى استخدام القانون المطلوب ، فمثلاً عندما يعطي في السؤال قيمة K_a نستخدم العلاقه ② ، اما اذا اعطي pK_a نستخدم العلاقه ③ ، وكذلك فأن المعلومات اللوغاريتميه المعطاة في السؤال هي التي توجهنا الى استخدام القانون المطلوب

3) يجب الانتباه الى ان pH لهذا النوع من محاليل الاملاح اكبر من 7 دائماً ، لانها محاليل قاعديه .

تمرين (3 – 10) : احسب تركيز أيون الهيدروكسيد للمحلول المائي لملح سيانيد البوتاسيوم KCN ، (K_a HCN = 4.9×10^{-10} ، تركيزه 0.1 mol/L) ، هل المحلول حامضي أم قاعدي ؟

الحل /

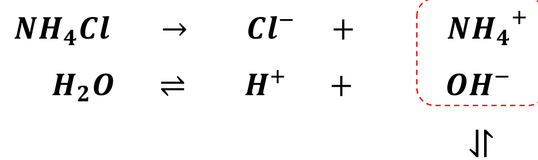
ملح سيانيد البوتاسيوم هو ملح مشتق من حامض ضعيف(الهيدروسيانيك) و قاعدة قوية(هيدروكسيد البوتاسيوم) في محلول المائي نستخدم العلاقة ②:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w \, . \, K_a}{C}} \quad ⇨ \quad [H^+] = \sqrt{\frac{1\times10^{-14} \, . \, 4.9\times10^{-10}}{0.1}} \quad ⇨ \quad [H^+] = 7\times10^{-12}$$

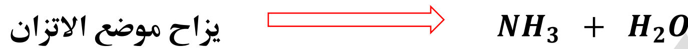
$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]} \quad ⇨ \quad [OH^-] = \frac{1\times10^{-14}}{7\times10^{-12}} \quad ⇨ \quad [OH^-] = 1.43\times10^{-3}$$

ثالثاً : الاملاح المشتقه من حامض قوي وقاعده ضعيفه (الاملاح الحامضيه $pH < 7$) :

تكون المحاليل المائيه لها ذات صفات حامضيه بسبب قابلية الايون الموجب للملح (حامض قرين قوي) على التفاعل مع OH^- الماء لتكوين زياده من ايونات الهيدروجين ، فمثلاً عند ذوبان ملح كلوريد الامونيوم (ملح مشتق من HCl و NH_3) فانه يتفكك بشكل تام :

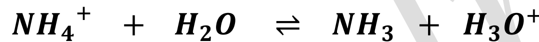


$$NH_4Cl \rightarrow Cl^- + NH_4^+$$
$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$



$$NH_3 + H_2O$$ يزاح موضع الاتزان

يتفاعل الايون الموجب (جذر الامونيوم) مع أيون OH^- لتكوين الامونيا ونتيجةً لذلك يقل تركيز OH^- وحسب قاعدة لوشاتليه يتجه التفاعل بالاتجاه الذي يعوض ذلك النقص مما يؤدي الى زياده في تركيز H^+ ويصبح المحلول حامضي .



$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$$

يمكن التعبير عن هذا التفاعل المتوازن بدلالة ثابت التحلل المائي K_h :

$$K_h = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]}$$

وبنفس الاشتقاق السابق نحصل على المعادلات الاتيه:

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_w \, . \, K_b}{C}} \quad \text{------ ④}$$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{C \, . \, K_w}{K_b}} \quad \text{------ ⑤}$$

$$pH = \frac{1}{2}\,(pK_w - pK_b - \log C) \quad \text{------ ⑥}$$

K_b : ثابت تفكك القاعده الضعيف التي اشتق من الملح .

ملاحظات :

1) يجب الانتباه الى ان pH لهذا النوع من محاليل الاملاح اكبر من 7 دائماً ، لانها محاليل قاعديه .

2) يجب معرفة طبيعة الحامض والقاعده التي اشتق منها الملح وبالتالي استخدام القوانين الملائمه له في حساب $[H^+]$ أو pH .

3) يمكن معرفة نوع الملح من خلال مايلي :

أ – عندما يعطينا في السؤال K_b (ثابت تفكك القاعده الضعيفه التي اشتق منها الملح) هذا يعني انه مشتق من حامض قوي وقاعده ضعيفه .

ب – عندما يعطينا في السؤال K_a (ثابت تفكك الحامض الضعيف الذي اشتق منه الملح) هذا يعني انه مشتق من حامض ضعيف وقاعده قويه وبالتالي فهو ملح قاعدي .

ج – يجزأ الملح الى جزئين سالب وموجب ، ويضاف H الى الجزء السالب ، ويضاف OH الى الجزء الموجب فيتبين لنا نوع الحامض والقاعده اللذان اشتق منها الملح .

د – الاسئله المتعلقه بهذا الموضوع يمكن ان تحل بأكثر من طريقه بسبب تعدد القوانين المطروحه ، ولكن يجب الانتباه الى المعلومات اللوغارتميه أو الجذريه أو نوع الثابت المعطاة في السؤال والتي توجهك باستخدام طريق معين في الحل ومن الله التوفيق لنا ولكم .

تمرين (3 – 11) : احسب قيمة pOH لمحلول نترات الامونيوم $(pK_b\ NH_3 = 4.74)$ بتركيز 0.5 M ، هل المحلول حامضي أم قاعدي ؟ الحل /

ملح نترات الامونيوم مشتق من قاعدة ضعيفة (الامونيا) وحامض قوي (حامض النتريك) لذلك :

$$pH = \frac{1}{2}\,(pK_w - pK_b - log\ C\,)$$

$$pH = \frac{1}{2}\,(14 - 4.74 - log\ 0.5\,)$$

$$pH = \frac{1}{2}\,(9.56\,) \qquad \Rightarrow \qquad pH = 4.78$$

$$pOH = 14 - pH$$

$$pOH = 14 - 4.78 \qquad \Rightarrow \qquad pOH = 9.22 \qquad \Rightarrow$$ حامضي

سؤال (3 – 3) : في المحاليل المائيه للمواد الاتيه ، هل يكون المحلول حامضياً أم قاعدياً أم متعادلاً ، ولماذا ؟

(أ) NH_4Cl (ب) Na_2SO_4 (ج) CH_3COOK (د) CaF_2 (ه) $MgSO_4$ (و) KCl .

الحل /

(أ) ملح حامضي لأنه مشتق من حامض قوي (HCl) وقاعدة ضعيفه (NH_3)

(ب) ملح متعادل لأنه مشتق من حامض قوي (H_2SO_4) وقاعدة قويه $(NaOH)$

(ج) ملح قاعدي لأنه مشتق من حامض ضعيف (CH_3COOH) وقاعدة قويه (KOH)

(د) ملح قاعدي لأنه مشتق من حامض ضعيف (HF) وقاعدة قويه $(Ca(OH)_2)$

(ه) ملح متعادل لأنه مشتق من حامض قوي (H_2SO_4) وقاعدة قويه $(Mg(OH)_2)$

(و) ملح متعادل لأنه مشتق من حامض قوي (HCl) وقاعدة قويه (KOH)

سؤال (3 – 16) : احسب قيمة pH و $[OH^-]$ لمحاليل الاملاح التاليه :

(1) 0.1 M من سيانيد الصوديوم $NaCN$

(2) 0.25 M من نترات الامونيوم NH_4NO_3

(3) 0.5 M من نترات الصوديوم $NaNO_3$

علماً ان : $K_b\,(NH_3) = 1.8 \times 10^{-5}$, $K_a\,(HCN) = 4.9 \times 10^{-10}$

الحل /

(أ) نستعمل القانون الخاص بالملح القاعدي (المشتق من قاعده قويه وحامض ضعيف) :

$$pH = \frac{1}{2}\,(pK_w + pK_a + \log C) \quad ➩ \quad pH = \frac{1}{2}\,(14 + (-\log 4.9 \times 10^{-10}) + \log 0.1)$$

$$pH = 11.15 \quad ➩ \quad pOH = 2.85 \quad ➩ \quad [OH^-] = 10^{-2.85} \quad ➩ \quad [OH^-] = 1.4 \times 10^{-3}\ M$$

(ب) نستعمل القانون الخاص بالملح الحامضي (المشتق من حامض قوي وقاعده ضعيفة) :

$$pH = \frac{1}{2}\,(pK_w + pK_b + \log C) \quad ➩ \quad pH = \frac{1}{2}\,(14 + (-\log 1.8 \times 10^{-5}) + \log 0.25)$$

$$pH = 4.93 \quad ➩ \quad pOH = 9.07 \quad ➩ \quad [OH^-] = 10^{-9.07} \quad ➩ \quad [OH^-] = 8.5 \times 10^{-10}\ M$$

(ج) الملح متعادل لانه مشتق من حامض قوي وقاعده قويه لذلك فأن pH له تساوي 7.0

تأثير الايون المشترك :

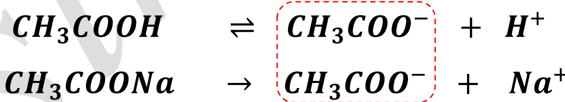
جميع المحاليل التي تم دراستها سابقاً هي محاليل تحتوي على مذاب واحد ، وسوف ندرس لاحقا المحاليل التي تحتوي على مذابين وبشكل خاص المحاليل التي تحتوي اصلاً على الكتروليت ضعيف تم اضافة الكتروليت قوي اليه وكلاهما ينتجان أو يتفككان الى نفس الايون الذي يسمى بالأيون المشترك .

وعليه يعرف الأيون المشترك على انه :

((الايون الناتج من تفكك الالكتروليت الضعيف في المحلول المائي وهو نفس الايون الناتج من تفكك الالكتروليت القوي بعد اضافته اليه ، ويتسبب وجوده في تقليل تفكك ذلك الالكتروليت الضعيف بعد الاضافه)).

وهذه الظاهرة هي نتيجة مباشرة لقانون فعل الكتلة على الاتزان الايوني للمحلول الالكتروليتي وتدعى بتاثير الايون المشترك والتي هي حالة خاصة من قاعدة لو شاتليه.

فمثلاً عند اضافة خلات الصوديوم الى حامض الخليك :



(ايون مشترك)

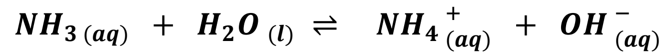
سوف يزداد تركيز جذر الخلات (الايون المشترك بينهما) ، ويختل الاتزان في تفكك حامض الخليك وحسب قاعدة لوشاتليه يزاح الاتزان الى موضع آخر ويتجه التفاعل بالأتجاه الذي يقلل من تأثير تلك الزيادة (بالأتجاه الخلفي) وبالنتيجه يقل تفكك حامض الخليك .

والحال ينطبق ايظاً على اضافة كلوريد الامونيوم الى محلول الامونيا (هيدروكسيد الامونيوم) .

تمرين (3 – 12) : ماهو التأثير الناتج من اضافة 26.75 g (0.5 mol) من ملح كلوريد الامونيوم الى لتر واحد من محلول الامونيا بتركيز 0.1 M على درجة تفكك القاعدة ؟ $K_b (NH_3) = 1.8 \times 10^{-5}$

الحل /

أ) قبل الاضافه :



$M = \frac{n}{V} \Rightarrow M = \frac{n}{1} \Rightarrow M = n$

$$NH_{3\,(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons NH_4{}^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$$

التراكيز الابتدائية	0.1	0.0	0.0
التراكيز عند الاتزان	0.1 – X	X	X

نلاحظ ان $K_a \geq 10^{-5}$ لذلك سوف نستعمل طريقة التقريب :

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} \Rightarrow 1.8\times10^{-5} = \frac{(X)^2}{(0.1-X)} \Rightarrow X = 1.3\times10^{-3}\ M = [OH^-]$$

تهمل

درجة التأين = $\frac{\text{المتأين}}{\text{الاصلي}}$ ⇦ $= \frac{1.3\times10^{-3}}{0.1}$ ⇦ 1.3×10^{-2}

ب) بعد الاضافه :



$$NH_4Cl \rightarrow Cl^- + NH_4{}^+$$

التراكيز الابتدائية	0.5	0.0	0.0
التراكيز عند الاتزان	0.0	0.5	0.5



$$NH_{3\,(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons NH_4{}^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$$

التراكيز الابتدائية	0.1	0.5	0.0
التراكيز عند الاتزان	0.1 – X	0.5+X	X

بما ان $K_a \geq 10^{-5}$ لذلك سوف نستعمل طريقة التقريب (مرتين) :

تهمل ايضاً

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} \Rightarrow 1.8\times10^{-5} = \frac{(0.5+X)(X)}{(0.1-X)} \Rightarrow X = 3.6\times10^{-6}\ M = [OH^-]$$

تهمل

درجة التأين = $\frac{\text{المتأين}}{\text{الاصلي}}$ ⇦ $= \frac{3.6\times10^{-6}}{0.1}$ ⇦ 3.6×10^{-5}

من ملاحظة درجة التفكك قبل وبعد اضافة الملح نلاحظ انها قلت بمقدار $(\frac{1.3\times10^{-2}}{3.6\times10^{-5}})$ ⇦ 361 مره وهذه نتيجة طبيعيه بسبب وجود الايون المشترك الذي يتسبب وجوده في تقليل تفكك الالكتروليت الضعيف .

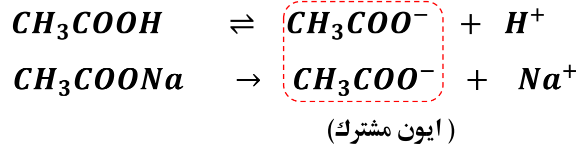
المحاليل المنظمه (محاليل البفر) :

هي تلك المحاليل المائية التي لها القابليه على المحافظه على قيمة أسها الهيدروجيني pH ضمن مدى محدود جداً من التغير عند إضافة كميات قليلة من حامض قوي أو قاعدة قوية اليه ، وعادة تتكون من مزيج من مكونين اثنين احدهما يمكنه التفاعل مع القاعدة المضافة للمحلول ويعادلها بينما يعادل المكون الثاني كمية الحامض المضافة .

وتحضر هذه المحاليل بمزج الكتروليت ضعيف مع احد الاملاح المشتقه منه ، مثل مزيج حامض الخليك وخلات الصوديوم ، ومزيج الامونيا وكلوريد الامونيوم . ملاحظة : يمكن اعتبار محاليل الايون المشترك محاليل منظمة (محاليل بفر)

سؤال : كيف يمكن لمزيج بفري متكون من حامض الخليك وخلات الصوديوم المحافظه على أُسه الهيدروجيني عند اضافة كميه قليله من: أ) HCl ب) NaOH ؟

جواب : يمكن التعبير عن ذلك المزيج البفري حسب المعادلات :



$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$$

$$CH_3COONa \rightarrow CH_3COO^- + Na^+$$

(ايون مشترك)

أ) عند اضافة كميه قليله من حامض HCl الذي يتفكك بشكل تام كمايلي :



$$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$$

فأن أيون الخلات (قاعده قرينه قويه) سوف يتفاعل وبسرعه مع أيون H^+ الناتج من تفكك HCl مكوناً حامض الخليك :



$$CH_3COO^- + H^+ \rightleftharpoons CH_3COOH$$

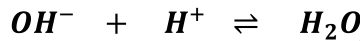
الذي هو حامض ضعيف يؤدي زيادة تركيزه في المحلول الى نقصان صغير في قيمة pH المحلول (زياده طفيفه في حامضية المحلول) .

ب) عند اضافة كميه قليله من حامض $NaOH$ الذي يتفكك بشكل تام كمايلي :



$$NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$$

فأن أيون الهيدروكسيد (قاعده قويه) سوف يتفاعل وبسرعه مع أيون H^+ الناتج من تفكك CH_3COOH مكوناً جزيئة ماء :



$$OH^- + H^+ \rightleftharpoons H_2O$$

وفي نفس الوقت فأن أيون الخلات (قاعده قرينه قويه) سوف يتفاعل وبسرعه مع أيون Na^+ الناتج من تفكك $NaOH$ مكوناً ملح خلات الصوديوم :



$$CH_3COO^- + Na \rightleftharpoons CH_3COONa$$

الذي يؤدي زيادة تركيزه في المحلول الى ارتفاع صغير في قيمة pH المحلول (زياده طفيفه في قاعدية المحلول) ، لانه يكون ايون مشترك يعمل على توجيه تفكك حامض الخليك بالاتجاه الخلفي وبالتالي يقلل من تركيز ايونات H^+ .

اشتقاق العلاقات الخاصه بحساب pH محاليل البفر :

يمكن التعبير عن تفكك حامض الخليك بدلالة ثابت التفكك كمايلي :

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]} \Rightarrow [H^+] = \frac{K_a[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}$$

بما ان $\Rightarrow [CH_3COO^-] = [CH_3COONa] \Rightarrow [H^+] = \frac{K_a[CH_3COOH]}{[CH_3COONa]}$

وبشكل عام :

$$[H^+] = K_a \times \frac{[acid]}{[salt]} \quad \text{------ ①}$$

وبأخذ $-\log$ الطرفين :

$$pH = pK_a - \log\frac{[acid]}{[salt]}$$

$$\text{or} \Rightarrow \boxed{pH = pK_a + \log\frac{[salt]}{[acid]}} \quad \text{------ ②}$$

وبنفس الطريقه يمكن اشتقاق العلاقة الخاصة بحساب pOH لمزيج بفري يتكون من قاعدة ضعيفة وملحها :

$$pOH = pK_b + \log\frac{[salt]}{[base]} \quad ------ ③$$

تمرين (3 – 13) : احسب قيمة الأُس الهيدروجيني pH لمحلول يحتوي على NH_3 بتركيز 0.15 mol/L و NH_4Cl بتركيز 0.3 mol/L ، وقارن النتيجه مع قيمة pH محلول الامونيا ذي تركيز 0.15 mol/L . علماً ان $pK_b = 4.74$ ؟

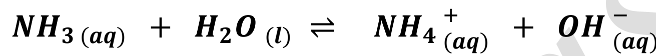
الحل /

$$pOH = pK_b + \log\frac{[salt]}{[base]}$$

$$pOH = 4.74 + \log\frac{0.3}{0.15}$$

$$pOH = 5.04$$

$$pH = 14 - pOH \Rightarrow pH = 14 - 5.04 \Rightarrow pH = 8.96$$



التراكيز الابتدائية	0.15	0.0	0.0
التراكيز عند الاتزان	0.15 – X	X	X

$$pK_b = 4.74 \Rightarrow -\log K_b = 4.74 \Rightarrow K_b = 10^{-4.74} \Rightarrow K_b = 1.8 \times 10^{-5}$$

نلاحظ ان $K_b \geq 10^{-5}$ لذلك سوف نستعمل طريقة التقريب :

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} \Rightarrow 1.8 \times 10^{-5} = \frac{(X)^2}{(0.15 - X)} \Rightarrow X = 1.6 \times 10^{-3}\ M = [OH^-]$$

تهمل

$$pOH = -\log[OH^-]$$

$$pOH = -\log(1.6 \times 10^{-3}) \Rightarrow = -(\log 1.6 + \log 10^{-3}) \Rightarrow = -(0.22 + (-3))$$

$$pOH = 2.78$$

$$pH = 14 - pOH \Rightarrow pH = 14 - 2.78 \Rightarrow pH = 11.22$$

نلاحظ ان pH للمحلول بوجود الملح اقل من قيمتها بعدم وجوده ، بمعنى آخر قلت القاعديه بوجود ملح كلوريد الامونيوم هذا يعني ان وجود الملح أدى الى تقليل تفكك الامونيا .

تمرين (3 – 14) : ماتركيز حامض الخليك في محلول يحوي إضافة الى الحامض ملح خلات الصوديوم بتركيز 0.3 mol/L ، اذا علمت ان قيمة pH المحلول كانت تساوي 4.31 ؟ $\log 0.37 = -0.43$

الحل /

$$pH = pK_a + \log\frac{[salt]}{[acid]} \Rightarrow 4.31 = -\log 1.8 \times 10^{-5} + \log\frac{0.3}{[acid]}$$

$$\Rightarrow 4.31 = 4.74 + \log\frac{0.3}{[acid]} \Rightarrow 4.31 - 4.74 = \log\frac{0.3}{[acid]}$$

$$\Rightarrow -0.43 = \log\frac{0.3}{[acid]} \Rightarrow \log 0.37 = -0.43 \Rightarrow \log\frac{0.3}{[acid]} = \log 0.37$$

$\Rightarrow$ بالقسمة على log $\Rightarrow \frac{0.3}{[acid]} = 0.37 \Rightarrow [acid] = 0.81\ M$

إيجاد pH ، pOH بعد اضافة الكتروليت قوي الى محلول البفر :

اولاً : محلول بفر يتكون من حامض ضعيف و أحد املاحه :

أ) بعد إضافة حامض قوي :

$$pH = pK_a + \log\frac{[salt]-[H^+]}{[acid]+[H^+]}$$ ------ ①

ب) بعد إضافة قاعده قويه :

$$pH = pK_a + \log\frac{[salt]+[OH^-]}{[acid]-[OH^-]}$$ ------ ②

ثانياً : محلول بفر يتكون من قاعده ضعيفه و أحد املاحها :

أ) بعد إضافة حامض قوي :

$$pOH = pK_b + \log\frac{[salt]+[H^+]}{[base]-[H^+]}$$ ------ ③

ب) بعد إضافة قاعده قويه :

$$pOH = pK_b + \log\frac{[salt]-[OH^-]}{[base]+[OH^-]}$$ ------ ④

ملاحظات :

(1) يمثل $[H^+]$ تركيز ايونات الهيدروجين القادمه (الناتجه) من الحامض القوي المضاف الى محلول البفر وتحسب بأستخدام العلاقه :

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$$

حيث ان :

M_1 : تركيز ايونات $[H^+]$ حسب معادلة التفكك العام الموزونه للحامض القوي المضاف .

V_1 : حجم الحامض القوي المضاف (باللتر) (يعطى دائماً في السؤال بالملتر ، لذلك يجب التحويل الى اللتر) .

M_2 : تركيز ايونات $[H^+]$ الممكن استخدامه في المعادلات اعلاه .

V_2 : حجم المحلول الكلي باللتر (يهمل حجم الالكتروليت القوي المضاف لصغره بالمقارنه) .

(2) يمثل $[OH^-]$ تركيز ايونات الهيدروكسيد القادمه (الناتجه) من القاعده القويه المضافه الى محلول البفر وتحسب بأستخدام العلاقه :

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$$

حيث ان :

M_1 : تركيز ايونات $[OH^-]$ حسب معادلة التفكك العام الموزونه للقاعده القويه المضافه .

V_1 : حجم القاعده القويه المضافه (باللتر) (يعطى دائماً في السؤال بالملتر ، لذلك يجب التحويل الى اللتر) .

M_2 : تركيز ايونات $[OH^-]$ الممكن استخدامه في المعادلات اعلاه .

V_2 : حجم المحلول الكلي باللتر (يهمل حجم القاعده القويه المضافه لصغره بالمقارنه) .

(3) قد يعطي في السؤال كمية الالكتروليت القوي المضاف (بالمول) بدل (حجم الاضافه بالمل وتركيزه) ، وفي هذه الحاله تستخدم مباشرةً بدل $[H^+]$ أو $[OH^-]$ في المعادلات اعلاه ، بشرط ان يكون حجم المحلول لتر واحد ، وإلاّ .... فأنه تقسم عدد المولات تلك على الحجم .

(4) يجب الانتباه الى طبيعة الالكتروليت القوي المضاف فيما إذا كان احادي أو ثنائي أو ثلاثي التأين .

(5) يجب الانتباه اولاً الى نوع المحلول في السؤال حيث ان نوع المحلول هو الذي يدلنا على استخدام القانون المناسب له أو طريقة الحل (6) إعلم عزيزي الطالب ان هناك جانب معلوم من السؤال وجانب مجهول منه ، وان نقطة الوصل بينهما هو ثابت التفكك K_a ، K_b

لذلك يجب الاستفاده من معلومات السؤال لايجاد ذلك الثابت (اذا لم يتوفر في السؤال) ، والذي هو لايتغير مهما تغيرت التراكيز حيث ان لكل الكتروليت ضعيف ثابت تفكك خاص به .

تمرين (3 – 15) : احسب قيمة الأُس الهيدروجيني pH : (أ) لتر من محلول بفر مكون من الامونيا بتركيز 0.1 M ، وكلوريد الامونيوم بتركيز 0.1 M . (ب) لنفس محلول بفر لكن بعد اضافة 1 mL من محلول حامض الكبريتيك تركيزه 10 M ، ثم احسب مقدار التغير الحاصل في قيمة pH ، وناقش النتيجه . علما ان $pK_b = 4.74$ ؟

الحل /

(أ)

$$pOH = pK_b + \log\frac{[salt]}{[base]}$$

$$pOH = 4.74 + \log\frac{0.1}{0.1}$$

$$pOH = 4.74 + 0 \Rightarrow pOH = 4.74$$

$$pH = 14 - pOH \Rightarrow pH = 14 - 4.74 \Rightarrow \boxed{pH = 9.26}$$

(ب)

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$$

$$10 \times \frac{1}{1000} = M_2 \times 1 \Rightarrow M_2 = 0.01\,M \Rightarrow [H_2SO_4]$$

$$H_2SO_4 \rightarrow 2H^+ + SO_4^=$$

$$0.01 \qquad 2\times0.01 \qquad 0.01 \qquad \Rightarrow [H^+] = 0.02\,M$$

$$pOH = pK_b + \log\frac{[salt]+[H^+]}{[base]-[H^+]}$$

$$pOH = 4.74 + \log\frac{0.1+0.02}{0.1-0.02} \qquad (\log 1.5 \cong 0.2)$$

$$pOH = 4.94$$

$$pH = 14 - pOH \Rightarrow pH = 14 - 4.94 \Rightarrow \boxed{pH = 9.06}$$

نلاحظ ان قيمة pH قدتغيرت بمقدار طفيف بعد اضافة الحامض القوي بسبب خاصية محلول البفر في المحافظه على قيمة أسها الهيدروجيني pH ضمن مدى محدود جداً من التغير عند إضافة كميه قليله من الكتروليت قوي اليه .

سؤال (3 – 12) : احسب كتلة ملح خلات الصوديوم (M = 82 g/mol) اللازم اضافتها الى لتر واحد من محلول 0.125 M حامض الخليك للحصول على محلول بفر تكون قيمة pH له تساوي 4.74 . (افترض ان اضافة الملح لا تغير الحجم) ، $K_a (NH_3) = 1.8\times10^{-5}$ ؟

الحل /

$$pK_a = -log\,K_a \quad ⇨ \quad pK_a = -log\,1.8\times10^{-5} \quad ⇨ \quad pK_a = 4.74$$

$$pH = pK_a + \log\frac{[salt]}{[acid]} \quad ⇨ \quad 4.74 = 4.74 + \log\frac{[salt]}{0.125} \quad ⇨ \quad 0 = \log\frac{[salt]}{0.125}$$

$$\frac{[salt]}{0.125} = 10^0 \quad ⇨ \quad \frac{[salt]}{0.125} = 1 \quad ⇨ \quad [salt] = 0.125\,M$$

$$M = \frac{m}{M\times V_L} \quad ⇨ \quad 0.125 = \frac{m}{82\times1} \quad ⇨ \quad m = 10.25\,g$$

سؤال (3 – 13) : (أ) ماقيمة الأس الهيدروجيني لمزيج بفري مكون من حامض النتروز (HNO_2) $K_a\,(HNO_2) = 4.5\times10^{-4}$ بتركيز 0.12 M ونتريت الصوديوم $NaNO_2$ بتركيز 0.15 M ؟ (ب) احسب قيمة pH المحلول الناتج بعد اضافة 1.0 g من هيدروكسيد الصوديوم (M =40 g/mol) الى لتر واحد من محلول البفر ؟ (log 1.25 ≅ 0.1) ، (log 1.8 ≅ 0.27)

الحل / (أ) قبل الاضافة :

$$pK_a = -log\,K_a \quad ⇨ \quad pK_a = -log\,4.5\times10^{-4} \quad ⇨ \quad pK_a = 3.35$$

$$pH = pK_a + \log\frac{[salt]}{[acid]} \quad ⇨ \quad pH = 3.35 + \log\frac{0.15}{0.12} \quad ⇨ \quad pH = 3.45$$

(ب) بعد الاضافة :

$$M = \frac{m}{M\times V_L} \quad ⇨ \quad M = \frac{1}{40\times1} \quad ⇨ \quad M = 0.025\ mol/L$$

$$pH = pK_a + \log\frac{[salt]+[OH^-]}{[acid]-[OH^-]} \quad ⇨ \quad pH = 3.35 + \log\frac{0.15+0.025}{0.12-0.025} \quad ⇨ \quad pH = 3.62$$

سؤال (3 – 14) : اذا كانت هناك حاجة لتحضير محلول بفر ذو pH = 9.0 من مزج NH_3 مع NH_4Cl كم يجب ان تكون النسبه بين $\frac{[NH_4^+]}{[NH_3]}$ ، علماً ان $pK_b = 4.74$ ؟

الحل /

$$pH = 9.0 \quad ⇨ \quad pOH = 14 - pH \quad ⇨ \quad pOH = 14 - 9 \quad ⇨ \quad pOH = 5$$

$$pOH = pK_b + \log\frac{[salt]}{[base]} \quad ⇨ \quad 5 = 4.74 + \log\frac{[NH_4^+]}{[NH_3]} \quad ⇨ \quad 0.26 = \log\frac{[NH_4^+]}{[NH_3]}$$

$$\frac{[NH_4^+]}{[NH_3]} = 10^{0.26} \quad ⇨ \quad \frac{[NH_4^+]}{[NH_3]} = 1.82$$

سؤال (3 – 18) : احسب كتلة كلوريد الامونيوم (M= 53.5 g/mol) الواجب اضافتها الى 500 mL من محلول 0.15 M امونيا لجعل قيمة pH المحلول تساوي 9.0 ، علماً ان ثابت تفكك الامونيا = 1.8×10^{-5} ؟

الحل /

$$pK_a = -log\,K_a \quad ⇨ \quad pK_a = -log\,1.8\times10^{-5} \quad ⇨ \quad pK_a = 4.74$$

$$pH = 9.0 \quad ⇨ \quad pOH = 14 - pH \quad ⇨ \quad pOH = 14 - 9 \quad ⇨ \quad pOH = 5$$

$$pOH = pK_b + \log\frac{[NH_4Cl]}{[base]} \quad ⇨ \quad 5 = 4.74 + \log\frac{[NH_4Cl]}{0.15} \quad ⇨ \quad 0.26 = \log\frac{[NH_4Cl]}{0.15}$$

$$\frac{[NH_4Cl]}{0.15} = 10^{0.26} \quad ⇨ \quad \frac{[NH_4Cl]}{0.15} = 1.82 \quad ⇨ \quad [NH_4Cl] = 0.27\,M$$

$$M = \frac{m}{M\times V_L} \quad ⇨ \quad 0.27 = \frac{m}{53.5\times\frac{500}{1000}} \quad ⇨ \quad m = 7.22\,g$$

كيفية ايجاد pH محلول لمزيج من مادتين :

عند مزج محلولي مادتين مع بعضهما فأن المحلول الناتج من عملية المزج سوف يختلف في قيمة ال pH عما كانت في كليهما منفردين ، وان عملية المزج قد تؤدي الى : امّا تفاعل كيميائي (تعادل أو استبدال) ينتج عنها مادة جديدة (ماء + ملح) ، أو مجرد اضافة تراكيز الى بعضهما وهذا يعتمد على نوع وطبيعة المادتين الممزوجتين ، وفي جميع الحالات يجب ايجاد التراكيز الجديده بعد المزج بأستعمال قانون التخفيف ومن ثم نجد تركيز الهيدروجين أو الهيدروكسيد وبعدها قيمة ال pH كمايلي :

أولاً : حامض + حامض :

① **حامض قوي + حامض قوي :** نجد تركيز ايونات الهيدروجين الكليه بشكل مباشر من حاصل جمع تركيز ايونات الهيدروجين القادمه من الحامض الاول مع تركيز ايونات الهيدروجين القادمه من الحامض الثاني أي ان :

$$[H^+]_T = [H^+]_1 + [H^+]_2$$

مثال : جد pH محلول يتكون من مزج 250 mL من HCl بتركيز 0.1 M مع 250 mL من H_2SO_4 بتركيز 0.2 M ؟

الحل /

نجد التراكيز الجديدة بعد المزج باستعمال قانون التخفيف :

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2 \Rightarrow 0.1 \times 250 = M_2 \times 500 \Rightarrow M_2 = 0.05\ M \Rightarrow [HCl]$$

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2 \Rightarrow 2(0.2) \times 250 = M_2 \times 500 \Rightarrow M_2 = 0.2\ M \Rightarrow [H_2SO_4]$$

$$[H^+]_T = [H^+]_1 + [H^+]_2 \Rightarrow [H^+]_T = 0.05 + 0.1 \Rightarrow [H^+]_T = 0.25\ M$$

$$pH = -log\,[H^+] \Rightarrow pH = -log\,0.25 \Rightarrow pH = 0.6$$

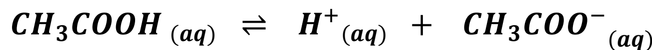
② **حامض قوي + حامض ضعيف :** يمكن ايجاد تركيز أيونات الهيدروجين بعد المزج باستعمال نفس قوانين الحامض الضعيف آنفة الذكر ، مع الأخذ بنظر الاعتبار ان تركيز ايون الهيدروجين الابتدائي للحامض الضعيف لايساوي صفر بل يساوي تركيز الحامض القوي نفسه ، ويهمل تركيز ايون الهيدروجين الناتج من تفكك الحامض الضعيف دائماً .

مثال : جد pH محلول يتكون من مزج 250 mL من HCl بتركيز 1 M مع 250 mL من CH_3COOH بتركيز 0.2 M ، اذاعلمت ان $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$ ؟

الحل / نجد التراكيز الجديدة بعد المزج باستعمال قانون التخفيف :

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2 \Rightarrow 1 \times 250 = M_2 \times 500 \Rightarrow M_2 = 0.5\ M \Rightarrow [HCl]$$

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2 \Rightarrow 0.2 \times 250 = M_2 \times 500 \Rightarrow M_2 = 0.1\ M \Rightarrow [CH_3COOH]$$



$$CH_3COOH_{(aq)} \rightleftharpoons H^+_{(aq)} + CH_3COO^-_{(aq)}$$

	CH_3COOH	H^+	CH_3COO^-
التراكيز الابتدائية	0.1	0.5	0.0
التراكيز عند الاتزان	0.1 – X	0.5+X	X

نلاحظ ان $K_a \leq 10^{-5}$ لذلك سوف نستعمل طريقة التقريب :

$$K_a = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} \Rightarrow 1.8 \times 10^{-5} = \frac{(0.5+X)(X)}{(0.1-X)} \Rightarrow X = 3.6 \times 10^{-6}\ M = [H^+]$$

تهمل ايظاً   تهمل

$$pH = -log\,[H^+] \Rightarrow pH = -log\,3.6 \times 10^{-6} \Rightarrow pH = 5.4$$

ثانياً : قاعدة + قاعدة :

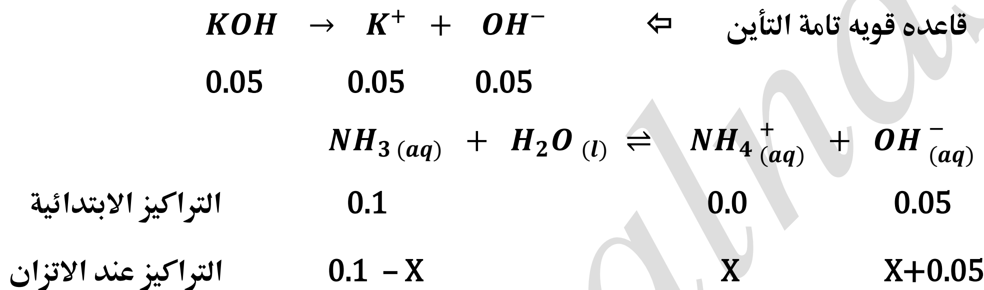
① **قاعده قويه + قاعده قويه :** نجد تركيز ايونات الهيدروكسيد الكليه بشكل مباشر من حاصل جمع تركيز ايونات الهيدروكسيد القادمه من القاعده الاولى مع تركيز ايونات الهيدروجين القادمه من القاعده الثانية أي ان :

$$[OH^-]_T = [OH^-]_1 + [OH^-]_2$$

② **قاعده قويه + قاعده ضعيفه :** يمكن ايجاد تركيز أيونات الهيدروكسيد بعد المزج باستعمال نفس قوانين القاعده الضعيفة آنفة الذكر ، مع الأخذ بنظر الاعتبار ان تركيز ايون الهيدروكسيد الابتدائي للقاعده الضعيفه لايساوي صفر بل يساوي تركيز القاعده القوية نفسها .

مثال : احسب درجة تأين الامونيا في محلول يتكون من مزيج من 0.1 M امونيا و 0.05 M من هيدروكسيد البوتاسيوم ، اذا علمت ان $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$ ؟

الحل / لاحظ هنا لم ترد في السؤال حجوم المحاليل الممزوجه لذلك سوف نستعمل التراكيز كما هي بدون استخدام قانون التخفيف :



$$KOH \rightarrow K^+ + OH^- \quad \Leftarrow \quad \text{قاعده قويه تامة التأين}$$

	KOH	K^+	OH^-
	0.05	0.05	0.05

$$NH_{3\,(aq)} + H_2O_{\,(l)} \rightleftharpoons NH_4{}^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$$

	NH_3	NH_4^+	OH^-
التراكيز الابتدائية	0.1	0.0	0.05
التراكيز عند الاتزان	0.1 − X	X	X+0.05

نلاحظ ان $K_b \geq 10^{-5}$ لذلك سوف نستعمل طريقة التقريب :

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} \Rightarrow 1.8 \times 10^{-5} = \frac{(X)(X+0.05)}{(0.1-X)} \Rightarrow X = 3.6 \times 10^{-5}\ \text{M} = [OH^-]$$

تهمل ايظاً   تهمل

$$\text{درجة التأين} = \frac{\text{المتأين}}{\text{الاصلي}} \Rightarrow = \frac{3.6\times10^{-5}}{0.1} \Rightarrow 3.6 \times 10^{-4}$$

ثالثاً : حامض + قاعدة :

① **حامض قوي + قاعده قويه :** يحدث تفاعل تعادل بينهما فأذا كانت تراكيزهما متساويه (مولاتهما متكافئه) فأن ناتج المزج هو ماء + ملح متعادل وقيمة ال pH تساوي 7 ، أما اذا كانت تراكيزهما غير متساويه فأن مايفيض من التركيز من الحامض أو القاعدة سيكون هو السائد .

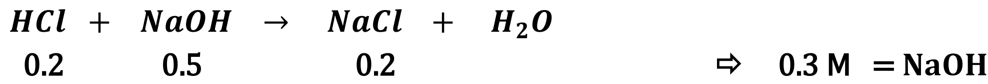
مثال : اضيف 0.2 mol من HCl الى لتر من محلول 0.5 M NaOH ، بين فيما اذا كان المحلول الناتج حامضي أم قاعدي ، على افتراض ان الاضافة لاتغير حجم المحلول ؟

(لن تحرز العلم الا من يطيل درسه)

الحل / بما ان الاضافة لاتغير حجم المحلول فلانستخدم قانون التخفيف ، ونستعمل التراكيز كماهي :

$$M = \frac{n}{V_L} \quad ⇨ \quad [HCl] = \frac{0.2}{1} \quad ⇨ \quad 0.2\ M$$

بما ان تركيز الحامض اقل من تركيز القاعدة فسوف يستهلك كلياً لتكوين (ملح + ماء) والباقي من القاعده سيكون هو السائد لذلك فأن صفة المحلول بعد المزج ستكون قاعديه .



$$HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$$

0.2   0.5   0.2   ⇨   0.3 M = NaOH

② **حامض قوي + قاعده ضعيفه :** يحدث تفاعل تعادل بينهما ، فأذا كانت تراكيزهما متساويه (مولاتهما متكافئه) فأن ناتج المزج هو (ماء + ملح حامضي) ويمكن ايجاد قيمة ال pH بأستخدام القانون الخاص بالملح الحامضي آنف الذكر ، أما اذا كان تركيز القاعدة الضعيفة اكبر فأن المحلول الناتج سيكون مزيج لقاعدة ضعيفه وملحها ، ويمكن ايجاد قيمة ال pH بأستخدام القانون الخاص بمحلول البفر آنف الذكر .

③ **قاعده قويه + حامض ضعيف :** يحدث تفاعل تعادل بينهما ، فأذا كانت تراكيزهما متساويه (مولاتهما متكافئه) فأن ناتج المزج هو (ماء + ملح قاعدي) ويمكن ايجاد قيمة ال pH بأستخدام القانون الخاص بالملح القاعدي آنف الذكر ، أما اذا كان تركيز الحامض الضعيف اكبر فأن المحلول الناتج سيكون مزيج لحامض ضعيف وملحه ، ويمكن ايجاد قيمة ال pH بأستخدام القانون الخاص بمحلول البفر آنف الذكر .

سؤال (3 – 6) : ماقيمة pH لكل من المحاليل المحضره بأضافة 10 mL من HCl تركيزه 0.1 M الى :

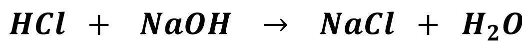
1. 10 mL من NaOH تركيزه 0.1 M ؟
2. 15 mL من NaOH تركيزه 0.1 M ؟
3. 10 mL من NH_3 تركيزه 0.1 M ؟
4. 15 mL من NH_3 تركيزه 0.1 M ؟ علماً ان ثابت تفكك الامونيا = 1.8×10^{-5}

الحل /

(1) نجد التراكيز الجديدة للحامض والقاعدة بعد المزج باستعمال قانون التخفيف :

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2 \quad ⇨ \quad 0.1 \times 10 = M_2 \times 20 \quad ⇨ \quad M_2 = 0.05\ M = [HCl]$$

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2 \quad ⇨ \quad 0.1 \times 10 = M_2 \times 20 \quad ⇨ \quad M_2 = 0.05\ M = [NaOH]$$



$$HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$$

بما ان تركيز الحامض المضاف مساوي الى تركيز القاعدة فأن الناتج هو ملح متعادل ⇦ pH = 7

(2) نجد التراكيز الجديدة للحامض والقاعدة بعد المزج باستعمال قانون التخفيف :

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2 \quad ⇨ \quad 0.1 \times 10 = M_2 \times 25 \quad ⇨ \quad M_2 = 0.04\ M = [HCl]$$

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2 \quad ⇨ \quad 0.1 \times 15 = M_2 \times 25 \quad ⇨ \quad M_2 = 0.06\ M = [NaOH]$$

بما ان تركيز الحامض المضاف أقل من تركيز القاعدة فأن الحامض سوف يستهلك كلياً مع مايكافئه من القاعدة لتكوين ملح متعادل والمتبقي من القاعدة (0.2 M) يمثل $[OH^-]$ السائد في المحلول :

$$pOH = -log\,[OH^-] \quad ⇨ \quad pOH = -log\,0.2 \quad ⇨ \quad pOH = 1.7 \quad ⇨ \quad pH = 12.3$$

(3) نجد التراكيز الجديدة للحامض والقاعدة بعد المزج باستعمال قانون التخفيف :

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2 \;\Rightarrow\; 0.1 \times 10 = M_2 \times 20 \;\Rightarrow\; M_2 = 0.05\ M = [HCl]$$

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2 \;\Rightarrow\; 0.1 \times 10 = M_2 \times 20 \;\Rightarrow\; M_2 = 0.05\ M = [NH_3]$$

$$HCl + NH_3 \rightarrow NH_4Cl$$

0.05   0.05   0.05

بما ان تركيز الحامض المضاف مساوي الى تركيز القاعدة فأن الناتج سيكون ملح حامضي NH_4Cl (مشتق من حامض قوي وقاعده ضعيفه) ، ويمكن ايجاد قيمة pH بأستخدام القانون الخاص بهذا النوع من الاملاح :

$$[H^+] = \sqrt{\frac{C \,.\, K_w}{K_b}} \;\Rightarrow\; [H^+] = \sqrt{\frac{0.05 \times 1 \times 10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}}} \;\Rightarrow\; [H^+] = 0.519 \times 10^{-5} \;\Rightarrow\; pH = 5.28$$

(4) نجد التراكيز الجديدة للحامض والقاعدة بعد المزج باستعمال قانون التخفيف :

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2 \;\Rightarrow\; 0.1 \times 10 = M_2 \times 25 \;\Rightarrow\; M_2 = 0.04\ M = [HCl]$$

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2 \;\Rightarrow\; 0.1 \times 15 = M_2 \times 25 \;\Rightarrow\; M_2 = 0.06\ M = [NH_3]$$

$$HCl + NH_3 \rightarrow NH_4Cl$$

0.04   0.06   0.04

بما ان تركيز الحامض المضاف أقل من تركيز القاعدة فأن الحامض سوف يستهلك كلياً لتكوين الملح الحامضي NH_4Cl ، والمتبقي من القاعدة الضعيفة 0.2 M سيبقى في المحلول مما ينتج عن ذلك تكون محلول لمزيج من قاعدة ضعيفه واحد املاحها (محلول بفر) ، ويمكن ايجاد pH هذا النوع من المحاليل باستخدام القانون الخاص بها :

$$pOH = pK_b + \log\frac{[salt]}{[base]} \;\Rightarrow\; pOH = 4.47 + \log\frac{0.04}{0.2} \;\Rightarrow\; pOH = 5.04 \;\Rightarrow\; pH = 8.96$$

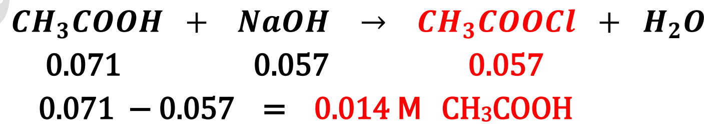
سؤال (3 – 22) : كم ستكون قيمة pH المحلول الناتج من مزج 20 mL من 0.2 M هيدروكسيد الصوديوم NaOH مع 50 mL من 0.1 M حامض الخليك CH_3COOH ؟ علماً أن : $(K_a\,(CH_3COOH) = 1.8 \times 10^{-5})$

الحل /

نجد التراكيز الجديدة للحامض والقاعدة بعد المزج باستعمال قانون التخفيف :

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2 \;\Rightarrow\; 0.1 \times 50 = M_2 \times 70 \;\Rightarrow\; M_2 = 0.071\ M = [CH_3COOH]$$

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2 \;\Rightarrow\; 0.2 \times 20 = M_2 \times 70 \;\Rightarrow\; M_2 = 0.057\ M = [NaOH]$$



$$CH_3COOH + NaOH \rightarrow CH_3COOCl + H_2O$$

0.071   0.057   0.057

0.071 – 0.057 = 0.014 M CH_3COOH

المحلول الناتج هو مزيج بفر يتكون من حامض ضعيف وملحه ، يمكن ايجاد ال pH له بأستخدام القانون الخاص به :

$$pH = pK_a + \log\frac{[salt]}{[acid]} \;\Rightarrow\; pH = 4.74 + \log\frac{0.057}{0.014} \;\Rightarrow\; pH = 5.34$$

سؤال (3 – 23) : عند اضافة 25 mL من 0.2 M هيدروكسيد الصوديوم NaOH مع 50 mL من 0.1 M محلول حامض الخليك CH_3COOH ، ماذاستكون قيمة الاس الهيدروجيني للمحلول الناتج ؟

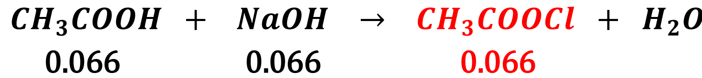
علماً أن : $(K_a\,(CH_3COOH) = 1.8 \times 10^{-5})$

الحل /

نجد التراكيز الجديدة للحامض والقاعدة بعد المزج باستعمال قانون التخفيف :

$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2 \Rightarrow 0.1 \times 50 = M_2 \times 75 \Rightarrow M_2 = 0.066\ M = [CH_3COOH]$

$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2 \Rightarrow 0.2 \times 25 = M_2 \times 75 \Rightarrow M_2 = 0.066\ M = [NaOH]$



$$CH_3COOH + NaOH \rightarrow CH_3COOCl + H_2O$$

0.066   0.066   0.066

المحلول الناتج هو ملح قاعدي ، يمكن ايجاد ال pH له بأستخدام القانون الخاص به :

$pH = \frac{1}{2}(pK_w + pK_a + \log C) \Rightarrow pH = \frac{1}{2}(14 + (-\log 1.8 \times 10^{-5}) + \log 0.066)$

$pH = \frac{1}{2}(14 + 4.74 + (-1.18)) \Rightarrow pH = 8.78$

سؤال (3 – 24) : احسب قيمة ال pH لمحلول ناتج من مزج 26 mL من 0.2 M هيدروكسيد الصوديوم NaOH مع 50 mL من 0.1 M حامض الهيدروكلوريك HCl ؟

الحل /

(2) نجد التراكيز الجديدة للحامض والقاعدة بعد المزج باستعمال قانون التخفيف :

$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2 \Rightarrow 0.1 \times 50 = M_2 \times 76 \Rightarrow M_2 = 0.066\ M = [HCl]$

$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2 \Rightarrow 0.2 \times 26 = M_2 \times 76 \Rightarrow M_2 = 0.068\ M = [NaOH]$

بما ان تركيز الحامض المضاف أقل من تركيز القاعدة فأن الحامض سوف يستهلك كلياً مع مايكافئه من القاعدة لتكوين ملح متعادل والمتبقي من القاعدة (0.002 M) يمثل $[OH^-]$ السائد في المحلول :

$pOH = -\log[OH^-] \Rightarrow pOH = -\log 0.002 \Rightarrow pOH = 2.66 \Rightarrow pH = 11.34$

رابعاً : ملح + حامض أو قاعدة :

① ملح حامضي + قاعده قويه : يحدث تفاعل استبدال بينهما ، فأذا كانت تراكيزهما متساويه (مولاتهما متكافئه) فأن ناتج المزج هو (ملح متعادل + قاعدة ضعيفه) ويمكن ايجاد قيمة ال pH بأستخدام القانون الخاص بالقاعده الضعيفه آنفة الذكر .

② ملح قاعدي + حامض قوي : يحدث تفاعل استبدال بينهما ، فأذا كانت تراكيزهما متساويه (مولاتهما متكافئه) فأن ناتج المزج هو (ملح متعادل + حامض ضعيف) ويمكن ايجاد قيمة ال pH بأستخدام القانون الخاص بالحامض الضعيف آنف الذكر .

ملاحظه: ☑ تكون تفاعلات الاملاح مع الالكتروليتات القويه تفاعلات تامه (غير انعكاسيه) .

☑ الالكتروليت القوي دائماً يحرر الالكتروليت الضعيف من ملحه .

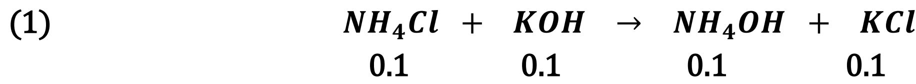
اثرائي : محلول حجمه لتر يحتوي على 0.1 mol من ملح كلوريد الامونيوم NH_4Cl، أُسه الهيدروجيني pH = 5 احسب :

(1) قيمة pH المحلول الناتج بعد اضافة 0.1 mol من KOH الى المحلول ، $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$ ، log 1.8 = 0.26

(2) ماعدد مولات NaOH الواجب اضافتها الى محلول الملح NH_4Cl للحصول على محلول بفر pH له = 9 ؟

الحل /

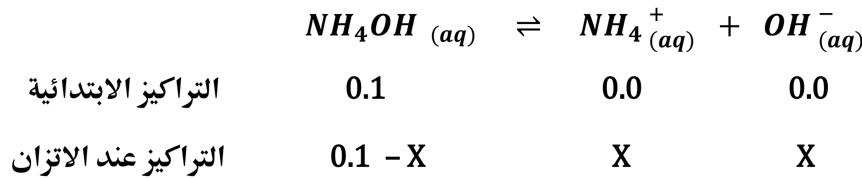
(1)



$$NH_4Cl + KOH \rightarrow NH_4OH + KCl$$

NH_4Cl	KOH	NH_4OH	KCl
0.1	0.1	0.1	0.1

بما ان عدد مولات الملح NH_4Cl تكافي تماماً عدد مولات القاعده KOH ، فسوف يستهلكان كلياً لتكوين محلول الامونيا NH_4OH والملح المتعادل KCl :



$$NH_4OH_{(aq)} \rightleftharpoons NH_4{}^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$$

	NH_4OH	NH_4^+	OH^-
التراكيز الابتدائية	0.1	0.0	0.0
التراكيز عند الاتزان	0.1 – X	X	X

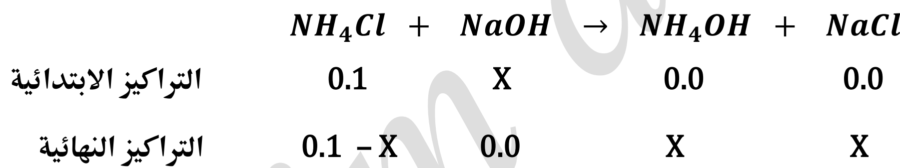
نلاحظ ان $K_b \geq 10^{-5}$ لذلك سوف نستعمل طريقة التقريب :

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} \Rightarrow 1.8 \times 10^{-5} = \frac{(X)(X)}{(0.1 - X)} \Rightarrow X = 1.34 \times 10^{-3}\ M = [OH^-]$$

تهمل

$$pOH = -log\,[OH^-] \Rightarrow pOH = -log\,1.34 \times 10^{-3} \Rightarrow pOH = 2.87 \Rightarrow pH = 11.12$$

(2) نفترض ان تركيز القاعدة المجهول هو X



$$NH_4Cl + NaOH \rightarrow NH_4OH + NaCl$$

	NH_4Cl	$NaOH$	NH_4OH	$NaCl$
التراكيز الابتدائية	0.1	X	0.0	0.0
التراكيز النهائية	0.1 – X	0.0	X	X

$$pH = 9 \Rightarrow pOH = 5$$

$$pOH = pK_b + \log\frac{[salt]}{[base]} \Rightarrow 5 = 4.74 + \log\frac{(0.1-X)}{X} \Rightarrow 0.26 = \log\frac{(0.1-X)}{X}$$

$$\because\ 0.26 = log 1.8 \Rightarrow 1.8 = \frac{(0.1-X)}{X} \Rightarrow X = 0.035\ mol/L \Rightarrow [NaOH]$$

(كل الظلام الذي في الدنيا لايستطيع ان يخفي ضوء شمعة)

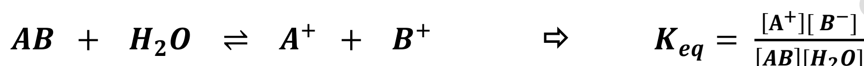
الذوبانيه وثابت حاصل الذوبان :

تعرف عملية الذوبان على انها : عملية انتشار أو توزيع أو تداخل جزيئات المذاب بين جزيئات المذيب (الماء) وتزداد بزيادة درجة الحراره . أما الذوبانيه (قابلية الذوبان) فهي عدد غرامات المذاب التي يمكن أن تذوب في 100 غم من المذيب للوصول الى حالة الاشباع وهي تعتمد على الفرق بين :

1) مقدار الطاقة اللازمة لكسر الاواصر الرابطة بين الايونات المكونة للمادة .

2) ومقدار ما ينتج من طاقة نتيجة لانتشار هذه الايونات في الماء و تميؤها .

هناك مواد شحيحة الذوبان (قليلة الذوبان جدا) تخضع عملية ذوبانها في الماء الى حالة اتزان تنشأ بين الجزء الصلب(غير الذائب أو غير المتفكك) وبين الايونات الناتجة من تفككها حيث يدعى هذا المحلول بالمحلول المشبع للمادة :



$$AB \; + \; H_2O \; \rightleftharpoons \; A^+ \; + \; B^+ \quad \Rightarrow \quad K_{eq} = \frac{[A^+][B^-]}{[AB][H_2O]}$$

وبأهمال $[AB]$ لأن كميته ثابته تقريباً (لأن جزء ضئيل جداً من يتفكك) ، وكذلك اهمال $[H_2O]$ لأن تركيزه يبقى ثابتاً (كما مر بنا سابقا) :

$$K_{eq} = [A^+][B^-] \qquad \text{or :} \qquad K_{sp} = [A^+][B^-]$$

ثابت حاصل الذوبان K_{sp} :

((حاصل ضرب التراكيز المولاريه للأيونات المكونه للمركب عند حالة الاتزان كلٌ مرفوع الى أُس يمثل عدد مولات تلك الايونات في معادلة التفكك الموزونه)) . وهي قيمة ثابتة عند ثبوت درجة الحرارة وتعتبر مقياس لمقدار ذوبانية الاملاح شحيحة الذوبان في الماء حيث تتناسب ذوبانية المركب طرديا مع قيمة ثابت حاصل الذوبان ، كما يمكن ان يعتبر مقياس لعملية الترسيب :

1) عندما يكون حاصل ضرب تراكيز ايونات الراسب $Q > K_{sp}$ ⇦ تبدأ عملية الترسيب .

2) عندما يكون حاصل ضرب تراكيز ايونات الراسب $Q < K_{sp}$ ⇦ تبدأ عملية الذوبان .

3) عندما يكون حاصل ضرب تراكيز ايونات الراسب $Q = K_{sp}$ ⇦ المحلول مشبع (حالة اتزان) .

الذوبانيه المولاريه Solubility (S) :

هي عدد مولات الملح الشحيح الذوبان الذائبة في لتر واحد من المحلول المائي المشبع للملح .

وتمثل ايضاً التركيز المولاري للايونات الناتجة من تفكك الملح في المحلول عند حالة الاتزان (اذا كان الملح احادي – احادي التكافؤ) . اما اذا كان الملح غير ذلك فأن :

[تركيز الايون] = الذوبانية المولارية × عددمولات ذلك الايون في المعادلة الموزونه

يمكن التعبير عن ثابت حاصل الاذابه K_{sp} حسب نوع الملح وكمايلي :

1) ملح احادي – احادي التكافؤ ⇦ $AgCl$ ⇦ $K_{sp} = S \times S$ ⇨ $K_{sp} = S^2$

ملح ثنائي – ثنائي التكافؤ ⇦ $BaSO_4$

2) ملح احادي – ثنائي التكافؤ ⇦ $Zn(OH)_2$ ⇦ $K_{sp} = (2S)^2 \times S$ ⇨ $K_{sp} = 4S^3$

ملح ثنائي – احادي التكافؤ ⇦ Ag_2S

3) ملح ثنائي – ثلاثي التكافؤ ⇦ $Ca_3(PO_4)_2$ ⇦ $K_{sp} = (3S)^3 \times (2S)^2$ ⇨ $K_{sp} = 108\,S^5$

ملاحظات :

(1) تطبق هذه القواعد فقط عندما يكون الملح (الشحيح الذوبان) لوحده في حالة اتزان مع المحلول المشبع .

(2) يجب ان تميز بين الذوبانيه المولارية S وتركيز الايون المتفكك من الملح حيث ان :

(تركيز الايون الناتج من تفكك الملح = الذوبانيه المولاريه للملح × عددمولات ذلك الايون حسب معادلة التفكك الموزونه) .

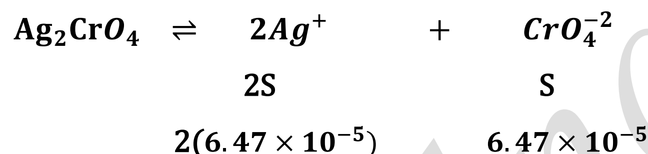
(3) لتحويل الذوبانية المولارية الى الذوبانية بدلالة (g/L) تضرب × الكتلة المولية للملح .

(4) لتحويل الذوبانية بدلالة (g/L) الى الذوبانية المولارية تقسم على الكتلة المولية للملح .

تمرين (3 – 16) : اذا علمت ان لتراً واحداً من المحلول المشبع لكرومات الفضة Ag_2CrO_4 (M = 332 g/mol) ، يحوي 0.0215 g من الملح ، احسب ثابت حاصل الذوبان لهذا الملح ؟

الحل /

$$M = \frac{n}{V_L} \Rightarrow M = \frac{\frac{m}{M}}{V_L} \Rightarrow M = \frac{m}{M \times V_L} \Rightarrow M = \frac{0.0215}{332 \times 1} \Rightarrow 6.47 \times 10^{-5}\ M$$



$$Ag_2CrO_4 \rightleftharpoons 2Ag^+ + CrO_4^{-2}$$

2S S

$2(6.47 \times 10^{-5})$ 6.47×10^{-5}

$$K_{sp} = [Ag^+]^2[CrO_4^{-2}] \Rightarrow K_{sp} = (2(6.47 \times 10^{-5}))^2(6.47 \times 10^{-5}) \Rightarrow K_{sp} = 1.1 \times 10^{-11}$$

تمرين (3 – 17) : احسب الذوبانيه المولاريه ، والذوبانيه بدلالة (g/L) لملح كلوريد الفضه AgCl (M = 143.5 g/mol) في محلوله عند حالة الاتزان ، اذا علمت ان : K_{sp} (AgCl) = 1.8×10^{-10} ؟

الحل /



$$AgCl \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$$

S S

$$K_{sp} = [Ag^+][Cl^-] \Rightarrow 1.8 \times 10^{-10} = (S)(S) \Rightarrow S = 1.34 \times 10^{-5}\ mol/L$$

الذوبانيه بدلالة (g/L) = الذوبانيه المولاريه × الكتله الموليه للملح

الذوبانيه بدلالة (g/L) $= 1.34 \times 10^{-5}\ \frac{mol}{L} \times 143.5\ \frac{g}{mol}$

الذوبانيه بدلالة (g/L) $= 1.93 \times 10^{-3}\ g/L$

سؤال (3 – 5) : اختر الجواب الصحيح :

1 – ان عدد مليغرامات يودات الباريوم (M =487 g/mol , K_{sp} = 1.57×10^{-9}) التي يمكن ان تذوب في 150 mL من الماء النقي هي : (أ) 34.4 mg (ب) 44.4 mg (ج) 53.4 mg ؟

2 – التراكيز المولاريه لأيونات Na^+ و SO_4^- في محلول مائي من كبريتات الصوديوم تركيزه يساوي 0.4 M هي :

(أ) $[Na^+] = 0.4\ M , [SO_4^-] = 0.4$ M (ب) $[Na^+] = 0.2\ M , [SO_4^-] = 0.4$ M

(ج) $[Na^+] = 0.8\ M , [SO_4^-] = 0.4$ M

3 – قيم pH و pOH لمحلول 0.05 M من هيدروكسيد الصوديوم هي :

(أ) pH = 1.3 , pOH = 12.7 (ب) pH = 7 , pOH = 7 (ج) pH = 12.7 , pOH = 1.3

4 – ان قيمة pOH لمحلول نترات الامونيوم المائيه بتركيز 0.5 M تساوي :

(أ) 7.00 (ب) 9.22 (ج) 4.78

الحل / مفصلاً :

(1) $BaI_2 \rightleftharpoons Ba^{+2} + 2I^-$

S 2S

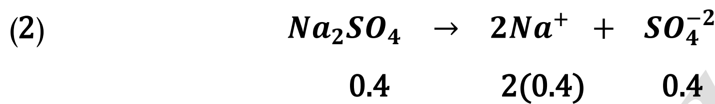
$K_{sp} = (2S)^2(S) \Rightarrow 1.57 \times 10^{-9} = 4S^3 \Rightarrow S = 7.32 \times 10^{-4}\ mol/L$

الكتلة المولية للملح × الذوبانيه المولاريه = الذوبانيه بدلالة (g/L)

الذوبانيه بدلالة (g/L) $= 7.32 \times 10^{-4}\ \frac{mol}{L} \times 487\ \frac{g}{mol} \Rightarrow 0.356\ \frac{g}{L}$

$0.356\ \frac{g}{L} \times 150\ mL \times \frac{1\ L}{1000\ mL} \Rightarrow 0.0534\ g \xrightarrow{\div 1000} 53.4\ mg$

(2) $Na_2SO_4 \rightarrow 2Na^+ + SO_4^{-2}$



0.4 2(0.4) 0.4

(3) $NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$

0.05 0.05 0.05

$pOH = -log\,[OH^-] \Rightarrow pOH = -log\,0.05 \Rightarrow pOH = 1.3 \Rightarrow pH = 12.7$

(4) $NH_4NO_2 \rightarrow NH_4^+ + NO_2^-$

$pH = \frac{1}{2}\,(pK_w - pK_b - log\,C) \Rightarrow pH = \frac{1}{2}\,(14 - 4.74 - log\,0.5) \Rightarrow pH = 4.78 \Rightarrow pOH = 9.22$

سؤال (3 – 9) : اكمل الفراغات في الجدول الآتي :

الملح	الذوبانيه	K_{sp}	pK_{sp}
Ag_2S	.... mol/L	6.0×10^{-50}	....
MgC_2O_4	.... g/L	....	4.06
Sb_2S_3	1.35×10^{-19} mol/L	....	....
$ZnSO_4$	0.02 g/L	....	....

الحل /

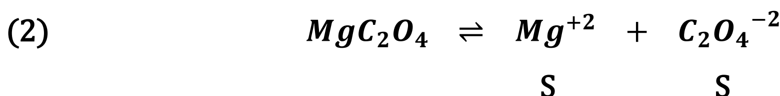
(1) $Ag_2S \rightleftharpoons 2Ag^+ + S^{-2}$

2S S

$K_{sp} = (2S)^2(S) \Rightarrow 6.0 \times 10^{-50} = 4S^3 \Rightarrow S = 2.47 \times 10^{-17}\ mol/L$

$pK_{sp} = -logK_{sp} \Rightarrow pK_{sp} = -log\,6.0 \times 10^{-50} \Rightarrow 49.22$

(2) $MgC_2O_4 \rightleftharpoons Mg^{+2} + C_2O_4^{-2}$



S S

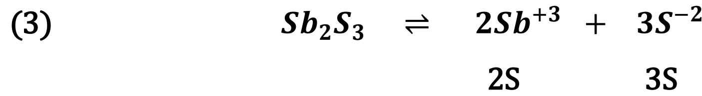
$pK_{sp} = 4.06 \quad ⇨ \quad K_{sp} = 10^{-4.06} \quad ⇨ \quad K_{sp} = 8.7 \times 10^{-5}$

$K_{sp} = (S)(S) \quad ⇨ \quad 8.7 \times 10^{-5} = S^2 \quad ⇨ \quad S = 9.33 \times 10^{-3} \ mol/L$

(g/L) الذوبانيه بدلالة = الذوبانيه المولاريه × الكتله الموليه للملح

(g/L) الذوبانيه بدلالة = $9.33 \times 10^{-3} \frac{mol}{L} \times [24+(2\times12)+(4\times16)] \frac{g}{mol} \quad ⇨ \quad 1.04 \ g/L$

(3)



$Sb_2S_3 \rightleftharpoons 2Sb^{+3} + 3S^{-2}$

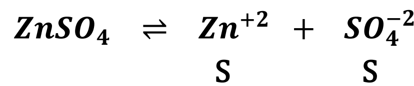
2S 3S

$K_{sp} = (2S)^2(3S)^3 \quad ⇨ \quad K_{sp} = 108\,S^5 \quad ⇨ \quad K_{sp} = 108 \times (1.35 \times 10^{-19})^5$

$K_{sp} = 4.8 \times 10^{-93} \ mol/L \quad ⇨ \quad pK_{sp} = -logK_{sp} \quad ⇨ \quad pK_{sp} = -log\,4.8 \times 10^{-93} \quad ⇨ \quad 92.3$

(4) (g/L) الذوبانيه بدلالة = الذوبانيه المولاريه × الكتله الموليه للملح

الذوبانيه المولاريه = $\frac{\text{الذوبانيه بدلالة (g/L)}}{\text{الكتلة الموليه للملح}}$ ⇨ الذوبانيه المولاريه = $\frac{0.02 \frac{g}{L}}{[65+32+(4\times16)]\frac{g}{mol}} \quad ⇨ \quad 1.23 \times 10^{-4} \ mol/L$



$ZnSO_4 \rightleftharpoons Zn^{+2} + SO_4^{-2}$

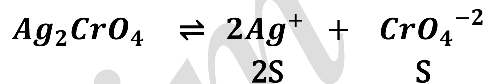
S S

$K_{sp} = (S)(S) \quad ⇨ \quad K_{sp} = (1.2 \times 10^{-4})^2 \quad ⇨ \quad K_{sp} = 1.52 \times 10^{-8} \ mol/L$

$pK_{sp} = -logK_{sp} \quad ⇨ \quad pK_{sp} = -log\,1.44 \times 10^{-8} \quad ⇨ \quad 7.82$

سؤال (3 – 20) : ماعدد غرامات ملح كرومات الفضه Ag_2CrO_4 (M = 332 g/mol) التي يمكن ان تذوب في 100 mL من الماء المقطر ، علماً ان $K_{sp} = 1.1 \times 10^{-12}$ ؟ $\sqrt{0.28} = 0.65$

الحل /



$Ag_2CrO_4 \rightleftharpoons 2Ag^{+} + CrO_4{}^{-2}$

2S S

$K_{sp} = (2S)^2(S) \quad ⇨ \quad 1.1 \times 10^{-12} = 4S^3 \quad ⇨ \quad S = 6.5 \times 10^{-5} \ mol/L$

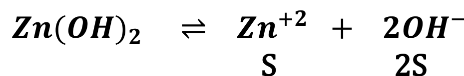
$m = M.V_L.M$

$m = 6.5 \times 10^{-5} \times \frac{100}{1000} \times 332$

$m = 0.00216 \ g$

سؤال (3 – 27) : احسب الذوبانيه المولاريه S (التركيز المولاري للايونات الناتجه من تفكك الملح عند حالة الاتزان) والذوبانيه بدلالة (g/L) لهيدروكسيد الخارصين $Zn(OH)_2$ (M = 99.4 g/mol) اذا علمت ان : $K_{sp}(Zn(OH)_2) = 1.2 \times 10^{-17}$ ؟

الحل /



$Zn(OH)_2 \rightleftharpoons Zn^{+2} + 2OH^{-}$

S 2S

$K_{sp} = (2S)^2(S) \quad ⇨ \quad 1.2 \times 10^{-17} = 4S^3 \quad ⇨ \quad S = 1.44 \times 10^{-6} \ mol/L$

(g/L) الذوبانيه بدلالة = الذوبانيه المولاريه × الكتله الموليه للملح

(g/L) الذوبانيه بدلالة = $1.44 \times 10^{-6} \frac{mol}{L} \times 99.4 \frac{g}{mol} \quad ⇨ \quad 1.43 \times 10^{-4} \ g/L$

العوامل المؤثره على الذوبانيه :

(1) تأثير درجة الحراره :

ان عملية ذوبان أي ماده تصاحبها امتصاص طاقه للتغلب على قوى الترابط بين مكونات الماده المذابه والتي تحصل عليها من انتشار أو تميؤ هذه المكونات في الماء وان التغير في حرارة المحلول يعتمد على الفرق بين الطاقه الناتجه والممتصه .

وبشكل عام فأن زيادة درجة الحراره يؤدي الى ذوبانية معظم المواد شحيحة الذوبان ولكن بشكل متفاوت من ماده الى اخرى .

(2) تأثير الأيون المشترك :

يتسبب وجود الايو ن المشترك في انخفاض ذوبانية المواد لأن وجوده يؤدي (حسب قاعدة لوشاتليه) الى توجيه التفاعل بالاتجاه الخلفي للتخلص من الزياده الحاصله في ذلك الايون وبالنتيجه تنخفض الذوبانيه .

(3) تأثير الأُس الهيدروجيني :

تعتمد ذوبانية المواد (التي تحتوي على H^+ أو OH^-) على تركيز ايون الهيدروجين أو الهيدروكسيد المضاف اليها ، مثلاً تزداد ذوبانية هيدروكسيد المغنيسيوم عند اضافة HCl وتقل عند اضافة $NaOH$ ويمكن تفسير ذلك كمايلي :



$$Mg(OH)_2 \rightleftharpoons Mg^{+2} + 2OH^-$$

عند اضافة HCl فأن H^+ الناتجه منه يتحد مع OH^- الملح لتكوين ماء فيختل الاتزان ، ولغرض تعويض النقص الحاصل في OH^- تتفكك جزيئات الملح أي تزداد الذوبانيه .

وعند اضافة $NaOH$ يزداد تركيز OH^- (أيون مشترك) والذي بدوره يتسبب في ازاحة التفاعل بالأتجاه الخلفي ، أي ترسيب الملح فتقل الذوبانيه .

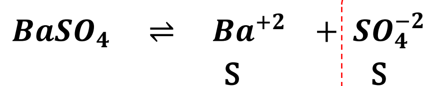
تمرين (3 – 18) : احسب PH لمحلول حامض الكبريتيك قبل وبعد اضافة 1 mL منه الى لتر من محلول مشبع $BaSO_4$ لتتغير ذوبانية المحلول المشبع من $1.26 \times 10^{-4}\ M$ الى $3.2 \times 10^{-6}\ M$ ؟

الحل /

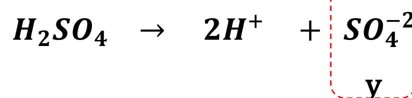


$$BaSO_4 \rightleftharpoons \underset{S}{Ba^{+2}} + \underset{S}{SO_4^{-2}}$$

$$K_{sp} = [Ba^{+2}][SO_4^{-2}] \Rightarrow K_{sp} = (1.26 \times 10^{-4})^2 \Rightarrow K_{sp} = 1.6 \times 10^{-8}\ mol/L$$



$$BaSO_4 \rightleftharpoons \underset{S}{Ba^{+2}} + \underset{S}{SO_4^{-2}}$$



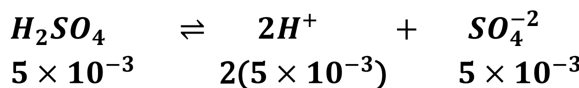
$$H_2SO_4 \rightarrow 2H^+ + \underset{y}{SO_4^{-2}}$$

أيون مشترك

$$K_{sp} = [Ba^{+2}][SO_4^{-2}] \Rightarrow 1.6 \times 10^{-8} = (3.2 \times 10^{-6})(3.2 \times 10^{-6} + y)$$

يهمل

$$\Rightarrow y = 5 \times 10^{-3}\ mol/L$$

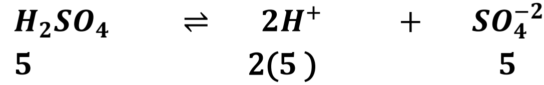


$$\underset{5 \times 10^{-3}}{H_2SO_4} \rightleftharpoons \underset{2(5 \times 10^{-3})}{2H^+} + \underset{5 \times 10^{-3}}{SO_4^{-2}}$$

بعد الاضافة $\Rightarrow pH = 2 \Rightarrow pH = -log\, 0.01 \Rightarrow [H^+] = 0.01$ ⇨

(قبل) $M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$ (بعد) ⇨ $M_1 \times 1 = 5 \times 10^{-3} \times 1000$

⇨ $M_1 = 5$ M ⇨ $[H_2SO_4]$



$$H_2SO_4 \rightleftharpoons 2H^+ + SO_4^{-2}$$
$$5 \qquad 2(5) \qquad 5$$

⇨ $[H^+] = 10$ ⇨ $pH = -log\,10$ ⇨ $pH = -1$ ⇨ قبل الاضافة

تمرين (3 – 19) : ماهي أقل دالة حامضيه pH لمحلول يحوي أيون الحديد (III) بتركيز 2×10^{-10} M ، التي اذا تم الوصول اليها أو تجاوزها يبدأ راسب هيدروكسيد الحديد (III) بالظهور في المحلول ، علماً أن K_{sp} لهيدروكسيد الحديد (III) تساوي 5×10^{-38} ؟

الحل /



$$Fe(OH)_3 \rightleftharpoons Fe^{+3} + 3OH^-$$

$K_{sp} = [Fe^{+3}][OH^-]^3$ ⇨ $5 \times 10^{-38} = (2 \times 10^{-10})[OH^-]^3$ ⇨ $[OH^-] = 6.3 \times 10^{-10}$ mol/L

$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]}$ ⇨ $[H^+] = \frac{1 \times 10^{-14}}{6.3 \times 10^{-10}}$ ⇨ $[H^+] = 1.6 \times 10^{-5}$

$pH = -log\,[H^+]$ ⇨ $pH = -log\,(1.6 \times 10^{-5})$ ⇨ $pH = 4.8$

تمرين (3 – 20) : محلول حجمه لتر يحتوي $0.01\ mol$ من كل من ايونات Al^{+3} و Fe^{+3} اضيفت اليه كمية من $NaOH$ بين رياضيا ايهما يترسب اولا $Al(OH)_3$ ام $Fe(OH)_3$ ولماذا ، علما ان : $K_{sp}\,Al(OH)_3 = 3.5 \times 10^{-34}$ و $K_{sp}\,Fe(OH)_3 = 5 \times 10^{-38}$ ؟

الحل /



$$Al(OH)_3 \rightleftharpoons Al^{+3} + 3OH^-$$

$K_{sp} = [Al^{+3}][OH^-]^3$ ⇨ $3.5 \times 10^{-34} = (0.001)\,[OH^-]^3$ ⇨ $[OH^-] = 7 \times 10^{-11}$



$$Fe(OH)_3 \rightleftharpoons Fe^{+3} + 3OH^-$$

$K_{sp} = [Fe^{+3}][OH^-]^3$ ⇨ $5 \times 10^{-38} = (0.001)\,[OH^-]^3$ ⇨ $[OH^-] = 3.7 \times 10^{-12}$

اضافة $NaOH$ الى كلا المحلولين يتسبب بتكوين ايون مشترك الذي يتسبب بدوره الى تقليل ذوبانية كلا الملحين وبالتالي ترسيبهما ، والذي يحتاج الى كمية اقل من القاعدة يترسب اولاً .

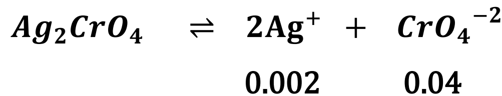
وبما ان تركيز ايون الهيدروكسيد في $Fe(OH)_3$ اقل لذلك سوف يترسب اولاً .

تمرين (3 – 21) : محلول من نترات الفضة $AgNO_3$ تركيزه 0.01 M وحجمه 20 ml اضيف الية 80 ml من محلول 0.05 M كرومات البوتاسيوم K_2CrO_4 ، بين هل تترسب كرومات الفضة Ag_2CrO_4 ، علما ان : $K_{sp}\,Ag_2CrO_4 = 1.1 \times 10^{-10}$ ؟

الحل /

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2 \quad ⇨ \quad 0.01 \times 20 = M_2 \times 100 \quad ⇨ \quad M_2 = 0.002\ M = [Ag^+]$$

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2 \quad ⇨ \quad 0.05 \times 80 = M_2 \times 100 \quad ⇨ \quad M_2 = 0.04\ M = [CrO_4^{-2}]$$



$$Ag_2CrO_4 \rightleftharpoons 2Ag^+ + CrO_4^{-2}$$

0.002   0.04

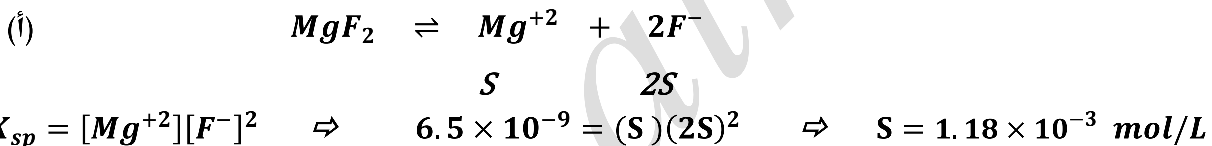
(حاصل الاذابة) ⇨ $Q_{sp} = [Ag^+]^2[CrO_4^{-2}]$

$$Q_{sp} = (0.002)^2 \times (0.04) \quad ⇨ \quad Q_{sp} = 1.6 \times 10^{-7}$$

$K_{sp} = 1.1 \times 10^{-10} < Q_{sp} = 1.6 \times 10^{-7}$ ⇨ ترسيب يحصل

تمرين (3 – 22) : قيمة ثابت حاصل الأذابه لملح فلوريد المغنيسيوم MgF_2 تساوي $K_{sp} = 6.5 \times 10^{-9}$. (أ) احسب الذوبانيه المولاريه لهذا الملح في الماء النقي ، (ب) احسب الذوبانيه المولاريه لهذا الملح في محلول فلوريد الصوديوم NaF (الكتروليت قوي) تركيزه 0.1 mol/L ، ثم قارن النتيجتين ؟

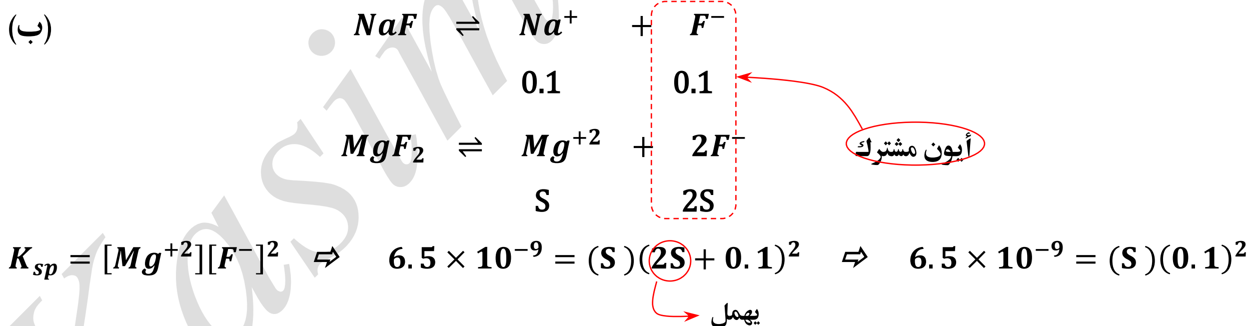
الحل /



(أ) $$MgF_2 \rightleftharpoons Mg^{+2} + 2F^-$$

S $2S$

$$K_{sp} = [Mg^{+2}][F^-]^2 \quad ⇨ \quad 6.5 \times 10^{-9} = (S)(2S)^2 \quad ⇨ \quad S = 1.18 \times 10^{-3}\ mol/L$$



(ب) $$NaF \rightleftharpoons Na^+ + F^-$$

0.1   0.1

$$MgF_2 \rightleftharpoons Mg^{+2} + 2F^-$$

S   2S

$$K_{sp} = [Mg^{+2}][F^-]^2 \quad ⇨ \quad 6.5 \times 10^{-9} = (S)(2S + 0.1)^2 \quad ⇨ \quad 6.5 \times 10^{-9} = (S)(0.1)^2$$

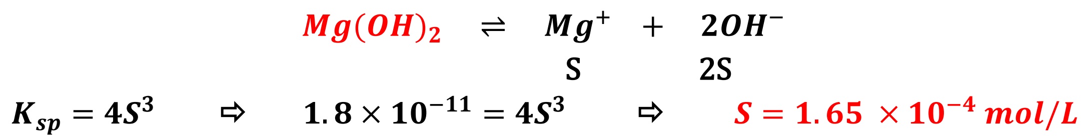
$$S = 6.5 \times 10^{-7}\ mol/L$$

نلاحظ ان الذوبانيه بوجود الايون المشترك قد قلت ......!! ، وهذه نتيجه طبيعيه بسبب فعل الايون المشترك الذي يتسبب وجوده في انخفاض ذوبانية المواد .

تمرين (3 – 23) : محلول مشبع من $Mg(OH)_2$ حجمه لتر ومحلول اخر مشبع من $Zn(OH)_2$ حجمه لتر ايضا ، ماعدد مولات NaOH الواجب اضافتها الى احد المحلولين لتصبح ذوبانية المحلولين متساوية علما بأن :

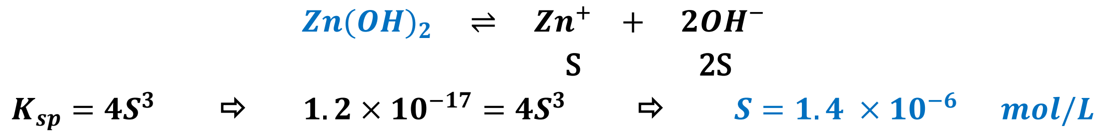
$K_{sp}\ Zn(OH)_2 = 1.2 \times 10^{-17}$ ، $K_{sp}\ Mg(OH)_2 = 1.8 \times 10^{-11}$ ؟

الحل /



$$Mg(OH)_2 \rightleftharpoons Mg^{+} + 2OH^{-}$$
$$\quad\quad S \quad\quad 2S$$

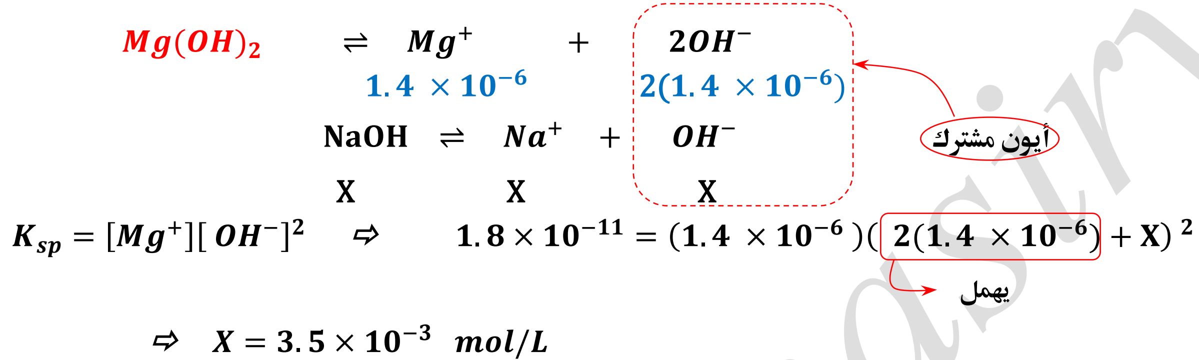
$$K_{sp} = 4S^3 \quad ⇨ \quad 1.8\times10^{-11} = 4S^3 \quad ⇨ \quad S = 1.65\times10^{-4}\ mol/L$$



$$Zn(OH)_2 \rightleftharpoons Zn^{+} + 2OH^{-}$$
$$\quad\quad S \quad\quad 2S$$

$$K_{sp} = 4S^3 \quad ⇨ \quad 1.2\times10^{-17} = 4S^3 \quad ⇨ \quad S = 1.4\times10^{-6}\ mol/L$$

نلاحظ ان ذوبانية $Mg(OH)_2$ اكبر من ذوبانية $Zn(OH)_2$ ولكي يتساوى كلاهما فيجب ان تضاف كمية معينة من NaOH لتكوين ايون مشترك مع محلول $Mg(OH)_2$ لتقل ذوبانيته وتصبح مساوية الى $1.4\times10^{-6}\ mol/L$



$$Mg(OH)_2 \rightleftharpoons Mg^{+} + 2OH^{-}$$
$$1.4\times10^{-6} \quad\quad 2(1.4\times10^{-6})$$
$$NaOH \rightleftharpoons Na^{+} + OH^{-}$$
$$X \quad\quad X \quad\quad X$$

$$K_{sp} = [Mg^{+}][OH^{-}]^2 \quad ⇨ \quad 1.8\times10^{-11} = (1.4\times10^{-6})(2(1.4\times10^{-6}) + X)^2$$

يهمل

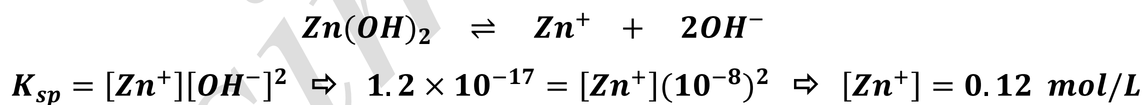
$$⇨ \quad X = 3.5\times10^{-3}\ mol/L$$

تمرين (3 – 24) : احسب ذوبانية هيدروكسيد الخارصين في محلول ثبتت حامضيته عند : (أ) pH = 6 (ب) pH = 9 ، علماً ان $K_{sp}\ Zn(OH)_2 = 1.2\times10^{-17}$ ، ثم ناقش النتائج ؟

الحل /

(أ) $pH = 6 \quad ⇨ \quad [H^{+}] = 10^{-pH} \quad ⇨ \quad [H^{+}] = 10^{-6}$

$$[OH^{-}] = \frac{K_w}{[H^{+}]} \quad ⇨ \quad [OH^{-}] = \frac{1\times10^{-14}}{10^{-6}} \quad ⇨ \quad [OH^{-}] = 10^{-8}\ \text{mol/L}$$



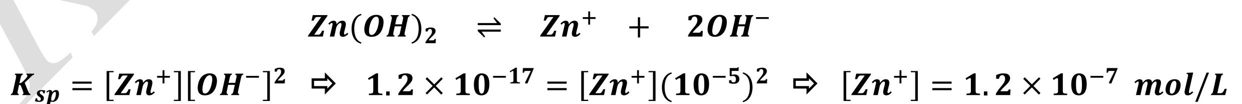
$$Zn(OH)_2 \rightleftharpoons Zn^{+} + 2OH^{-}$$

$$K_{sp} = [Zn^{+}][OH^{-}]^2 \quad ⇨ \quad 1.2\times10^{-17} = [Zn^{+}](10^{-8})^2 \quad ⇨ \quad [Zn^{+}] = 0.12\ mol/L$$

(ب) $pH = 9 \quad ⇨ \quad [H^{+}] = 10^{-pH} \quad ⇨ \quad [H^{+}] = 10^{-9}$

$$[OH^{-}] = \frac{K_w}{[H^{+}]} \quad ⇨ \quad [OH^{-}] = \frac{1\times10^{-14}}{10^{-9}} \quad ⇨ \quad [OH^{-}] = 10^{-5}\ \text{mol/L}$$

$$Zn(OH)_2 \rightleftharpoons Zn^{+} + 2OH^{-}$$

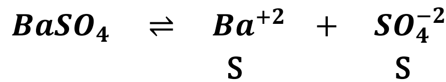


$$K_{sp} = [Zn^{+}][OH^{-}]^2 \quad ⇨ \quad 1.2\times10^{-17} = [Zn^{+}](10^{-5})^2 \quad ⇨ \quad [Zn^{+}] = 1.2\times10^{-7}\ mol/L$$

نلاحظ ان الذوبانيه قلت بمقدار مليون مره عند رفع pH المحلول ، وهذه نتيجه طبيعيه لفعل ال pH ، حيث يتسبب زيادة الpH (زيادة تركيز $(OH^{-}$ في محاليل الاملاح الحاويه على ايون الهيدروكسيد الى زيادة تركيز تلك الايونات ، وحسب لوشاتليه سوف يتجه التفاعل بالاتجاه الذي يقلل من تأثير تلك الزيادة (بالاتجاه الخلفي) فتقل ذوبانية تلك الاملاح .

سؤال (3 – 15) : ماذوبانية $BaSO_4$ في محلول مائي مشبع منه علماً بأن $K_{sp} = 1.6\times10^{-10}$ ، وماذوبانيتة بعد اضافة 1 mL من H_2SO_4 تركيزه $10\ M$ الى لتر من المحلول المشبع منه ؟

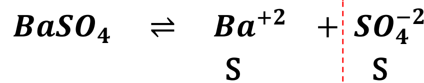
الحل /



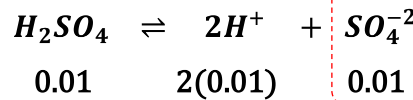
$$BaSO_4 \rightleftharpoons Ba^{+2} + SO_4^{-2}$$
$$\quad\quad S \quad\quad S$$

$$K_{sp} = [Ba^{+2}][SO_4^{-2}] \Rightarrow 1.6 \times 10^{-10} = (S)^2 \Rightarrow S = 1.26 \times 10^{-5}\ mol/L$$

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2 \Rightarrow 10 \times \frac{1}{1000} = M_2 \times 1 \Rightarrow M_2 = 0.01\ \text{M} = [H_2SO_4]$$



$$BaSO_4 \rightleftharpoons Ba^{+2} + SO_4^{-2}$$
$$\quad\quad S \quad\quad S$$



$$H_2SO_4 \rightleftharpoons 2H^{+} + SO_4^{-2}$$
$$0.01 \quad 2(0.01) \quad 0.01$$

أيون مشترك

$$K_{sp} = [Ba^{+2}][SO_4^{-2}] \Rightarrow 1.6 \times 10^{-10} = (S)(S + 0.01) \Rightarrow S = 1.6 \times 10^{-8}\ mol/L$$

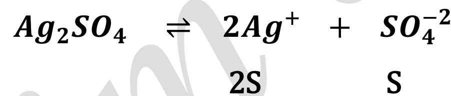
يهمل

سؤال (3 – 19) : احسب الذوبانيه المولاريه (mol/L) والذوبانيه بدلالة (g/L) لملح كبريتات الفضة Ag_2SO_4 (M = 314 g/mol) ، $pK_{sp} = 4.92$ في : (أ) الماء النقي ، (ب) محلول 0.15 M من كبريتات البوتاسيوم K_2SO_4 ؟

الحل /

(أ)

$$pK_{sp} = 4.92 \Rightarrow K_{sp} = 10^{-4.92} \Rightarrow K_{sp} = 1.2 \times 10^{-5}$$



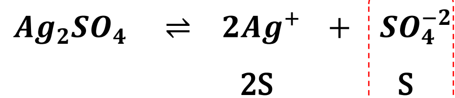
$$Ag_2SO_4 \rightleftharpoons 2Ag^{+} + SO_4^{-2}$$
$$\quad\quad 2S \quad\quad S$$

$$K_{sp} = (2S)^2(S) \Rightarrow 1.2 \times 10^{-5} = 4S^3 \Rightarrow S = 1.4 \times 10^{-2}\ mol/L$$

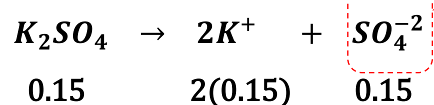
(g/L) الذوبانيه بدلالة = الذوبانيه المولاريه × الكتلة الموليه للملح

(g/L) الذوبانيه بدلالة $= 1.4 \times 10^{-2}\ \frac{mol}{L} \times 314\ \frac{g}{mol} \Rightarrow 4.39$ g/L

(ب)



$$Ag_2SO_4 \rightleftharpoons 2Ag^{+} + SO_4^{-2}$$
$$\quad\quad 2S \quad\quad S$$



$$K_2SO_4 \rightarrow 2K^{+} + SO_4^{-2}$$
$$0.15 \quad 2(0.15) \quad 0.15$$

أيون مشترك

$$K_{sp} = (2S)^2(S) \Rightarrow 1.2 \times 10^{-5} = (2S)^2(S + 0.15) \Rightarrow S = 4.4 \times 10^{-3}\ mol/L$$

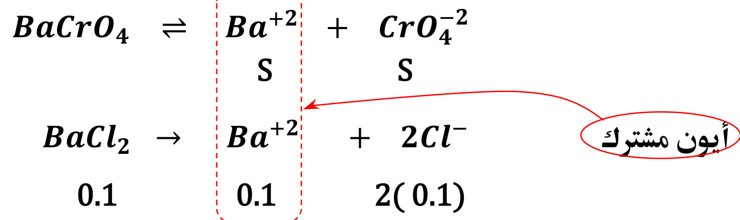
يهمل

(g/L) الذوبانيه بدلالة = الذوبانيه المولاريه × الكتلة الموليه للملح

(g/L) الذوبانيه بدلالة $= 4.4 \times 10^{-3}\ \frac{mol}{L} \times 314\ \frac{g}{mol} \Rightarrow 1.38$ g/L

سؤال (3 – 21) : ماذوبانية ملح كرومات الباريوم $BaCrO_4$ في محلول يكون فيه تركيز كلوريد الباريوم $BaCl_2$ (الكتروليت قوي) يساوي 0.1 M ، اذا علمت ان $K_{sp}(BaCrO_4) = 1.2 \times 10^{-10}$ ؟

الحل /



$$BaCrO_4 \rightleftharpoons Ba^{+2} + CrO_4^{-2}$$
$$\qquad\qquad S \qquad S$$
$$BaCl_2 \rightarrow Ba^{+2} + 2Cl^-$$
$$0.1 \qquad 0.1 \qquad 2(0.1)$$

$$K_{sp} = [Ba^{+2}][CrO_4^{-2}] \Rightarrow 1.2 \times 10^{-10} = (S + 0.1)(S) \Rightarrow S = 1.2 \times 10^{-9}\ mol/L$$

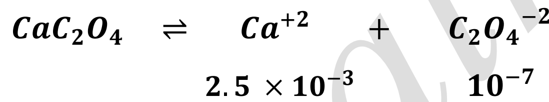
يهمل

سؤال (3 – 29) : ان تركيز ايونات الكالسيوم (M = 40 g/mol) في بلازما الدم يساوي 0.1 g/L فأذا كان تركيز ايون الاوكزالات فيه يساوي $1\times10^{-7}\ M$ ، هل تتوقع ان تترسب اوكزالات الكالسيوم CaC_2O_4 ، $pK_{sp} = 8.64$ ؟

الحل /

$$pK_{sp} = 8.64 \Rightarrow K_{sp} = 10^{-8.64} \Rightarrow K_{sp} = 2.3 \times 10^{-9}$$

$$0.1\ \frac{g}{L} \div 40\ \frac{g}{mol} = 2.5 \times 10^{-3}\ mol/L$$



$$CaC_2O_4 \rightleftharpoons Ca^{+2} + C_2O_4^{-2}$$
$$2.5 \times 10^{-3} \qquad 10^{-7}$$

(حاصل الاذابة) $\Rightarrow Q_{sp} = [Ca^{+2}][C_2O_4^{-2}]$

$$Q_{sp} = (2.5 \times 10^{-3})(10^{-7}) \Rightarrow 2.5 \times 10^{-10}$$

بما أن حاصل ضرب تراكيز الايونات الناتجة من تفكك الملح (حاصل الاذابة) أقل من ثابت حاصل الاذابه له

إذن لايحصل ترسيب .

عظَمة عقلك تخلق لك الحساد ، وعظمة قلبك تخلق لك الاصدقاء

ملخص قوانين الأتزان الايوني :

	نوع المحلول	طريقة الحل أو القانون المستخدم
1	الكتروليت قوي (حامض أو قاعدة أو ملح متعادل)	[الأيون] = [الالكتروليت القوي] × عدد مولات الايون
2	حامض ضعيف	قانون ثابت التفكك $K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$ ، ثم التقريب أو الدستور درجة التفكك = $\frac{\text{المتأين}}{\text{الاصلي}}$ ، ٪ للتأين = $\frac{\text{المتأين}}{\text{الاصلي}} \times 100$ ٪
3	قاعدة ضعيفة	قانون ثابت التفكك $K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$ ، ثم التقريب أو الدستور درجة التفكك = $\frac{\text{المتأين}}{\text{الاصلي}}$ ، ٪ للتأين = $\frac{\text{المتأين}}{\text{الاصلي}} \times 100$ ٪
	الدالة الحامضية pH والدالة القاعدية pOH	$pH = -log\,[H^+] \Rightarrow [H^+] = 10^{-pH}$ $pOH = -log\,[OH^-] \Rightarrow [OH^-] = 10^{-pOH}$ $pH + pOH = 14$
	العلاقة بين ثوابت التحلل المائي والحاصل الايوني والتفكك	$K_h = \frac{K_w}{K_a}$ ، $K_h = \frac{K_w}{K_b}$
4	ملح قاعدي (مشتق من حامض ضعيف وقاعده قوية)	$[OH^-] = \sqrt{\frac{C \cdot K_w}{K_a}}$ ، $[H^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_a}{C}}$ $pH = \frac{1}{2}(pK_w + pK_a + log\,C)$
5	ملح حامضي (مشتق من قاعدة ضعيفة وحامض قوي)	$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_b}{C}}$ ، $[H^+] = \sqrt{\frac{C \cdot K_w}{K_b}}$ $pH = \frac{1}{2}(pK_w - pK_b - log\,C)$
6	محلول بفر يتكون من حامض ضعيف واحد املاحه (ايون مشترك)	$pH = pK_a + \log\frac{[salt]}{[acid]}$
7	محلول بفر يتكون من قاعدة ضعيفة واحد املاحها (ايون مشترك)	$pOH = pK_b + \log\frac{[salt]}{[base]}$
8	محلول بفر (حامض ضعيف واحد املاحه) + حامض قوي	$pH = pK_a + \log\frac{[salt]-[H^+]}{[acid]+[H^+]}$
9	محلول بفر (حامض ضعيف واحد املاحه) + قاعدة قوية	$pH = pK_a + \log\frac{[salt]+[OH^-]}{[acid]-[OH^-]}$
10	محلول بفر (قاعدة ضعيفة واحد املاحها) + حامض قوي	$pOH = pK_b + \log\frac{[salt]+[H^+]}{[base]-[H^+]}$
11	محلول بفر (قاعدة ضعيفة واحد املاحها) + قاعدة قويه	$pOH = pK_b + \log\frac{[salt]-[OH^-]}{[base]+[OH^-]}$
12	ملح شحيح الذوبان	$K_{sp} = S \times S \Rightarrow K_{sp} = S^2$ $K_{sp} = (2S)^2 \times S \Rightarrow K_{sp} = 4S^3$ $K_{sp} = (3S)^3 \times (2S)^2 \Rightarrow K_{sp} = 108\,S^5$

الفصل الرابع : الكيمياء الكهربائيه

تهتم الكيمياء الكهربائيه بدراسة التحولات بين الطاقه الكهربائيه والطاقه الكيميائيه حيث ان بعض التفاعلات تحصل نتيجة امرار تيار كهربائي كما تؤدي بعض التفاعلات الى نشوء تيار كهربائي وفي كلا الحالتين تحدث تفاعلات اكسده واختزال .

ومن اهم تطبيقات الكيمياء الكهربائيه هو صناعة البطاريات وعمليات الطلاء الكهربائي .

اعداد التأكسد : هي اعداد موجبه او سالبه او صفر تكتب فوق رمز العنصر او الايون للتعبير عن عدد الالكترونات التي يمكن ان يفقدها او يكتسبها ذلك العنصر او الايون في التفاعل الكيميائي وبدلالتها يمكن التعبير عن تفاعلات التأكسد والاختزال .

القواعد المستخدمه لحساب اعداد التأكسد :

1) العدد التاكسدي للعنصر الحر الغير متحد تساوي صفر مثل : Na , H_2 , P_4
2) العدد التأكسدي للايون احادي الذره = شحنة ذلك الايون : O^{-2} , Fe^{+3} , Li^{+}
3) عدد التأكسد للهيدروجين 1+ عدا الهدريدات فهو 1− : NaH , H_2O
4) عدد التأكسد للاوكسجين 2− عدا البيروكسيدات فهو 1− : H_2O_2 , H_2O
5) عدد التأكسد لعناصر الزمره الاولى (Li , Na , K ,) هو 1+ والثانيه (Be, Mg, Ca , Ba) هو 2+ والثالثه (B, Al, Tl) هو 3+
6) عدد التاكسد للهالوجينات (F, Cl, Br, I) هو 1−
7) بقية العناصر الغير مذكوره اعلاه فيمكن ايجاد العدد التأكسدي لها حسب القاعدتين :
   a) مجموع الاعداد التأكسديه لجميع الذرات في مركب متعادل = صفر
   b) مجموع الاعداد التأكسديه لجميع الذرات في الايون =شحنة ذلك الايون

امثله :

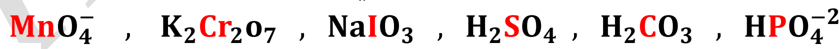
$NaCl : (1 \times +1) + (1 \times -1) = 0$

$H_2PO_4^- : (2 \times +1) + (1 \times P) + (4 \times -2) = -1 \ggg P = +5$

$MnO_4^- : (1 \times Mn) + (4 \times -2) = -1 \ggg Mn = +7$

$H_2SO_4 : (2 \times +1) + (1 \times S) + (4 \times -2) = 0 \ggg S = +6$

تمرين (1-4) : احسب عدد تأكسد العناصر المشار اليها باللون الاحمر (تحتها خط) في المركبات والايونات الاتيه :


MnO_4^- , $K_2Cr_2O_7$, $NaIO_3$, H_2SO_4 , H_2CO_3 , HPO_4^{-2}

الحل //

$MnO_4^- : (1 \times Mn) + (4 \times -2) = -1 \ggg Mn = +7$

$K_2Cr_2O_7 : (2 \times +1) + (2 \times Cr) + (7 \times -2) = 0 \ggg Cr = +6$

$NaIO_3 : (1 \times +1) + (1 \times I) + (3 \times -2) = 0 \ggg I = +5$

$H_2SO_4 : (2 \times +1) + (1 \times S) + (4 \times -2) = 0 \ggg S = +6$

$H_2CO_3 : (2 \times +1) + (1 \times C) + (3 \times -2) = 0 \ggg C = +4$

$HPO_4^{-2} : (1 \times +1) + (1 \times P) + (4 \times -2) = -2 \ggg P = +5$

تفاعلات التأكسد والاختزال :

التأكسد : عباره عن تغير كيميائي تفقد فيه ذره او مجموعه من الذرات الالكترونات يصاحبه زياده في عدد التأكسد لتلك الذره

الاختزال : عباره عن تفاعل كيميائي تكتسب فيه ذره او مجموعه من الذرات الالكترونات يصاحبه نقصان في عدد التأكسد لتلك الذره

مثال توضيحي // في التفاعل الاتي : $2Na + Cl_2 \rightarrow 2NaCl$ وبعد متابعة الاعداد التأكسديه للصوديوم والكلور نلاحظ مايلي :

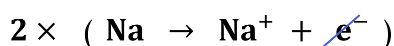


يعاني الصوديوم اكسده (فقدان الكترونات) $Na \rightarrow Na^+ + e^-$



ويعاني الكلور اختزال (اكتساب الكترونات) $Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$

وللحصول على المعادله العامه للاكسده والاختزال نوازن عدد الالكترونات في كلا معادلتي التأكسد والاختزال اولا ثم نقوم بالجمع الجبري لهما بعد حذف e^- في كلا المعادلتين :



$2 \times (Na \rightarrow Na^+ + e^-)$



$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$

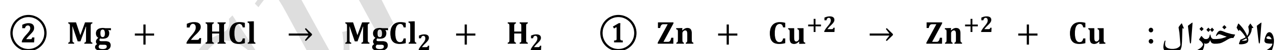


$2Na + Cl \rightarrow 2NaCl$

وعلى ضوء ذلك نستنتج مايلي :

1) لايمكن حدوث عملية تأكسد دون حدوث عملية اختزال مرافقه لها
2) عدد الالكترونات المفقوده = عدد الالكترونات المكتسبه
3) نحصل على التفاعل العام من جمع معادلتي نصف التفاعل للتأكسد والاختزال بعد حذف e^- من كلا الطرفين
4) معرفة اعداد التأكسد يدلنا على نوع التفاعل من خلال متابعة التغيرات في اعداد التأكسد للعناصر الداخله في التفاعل
5) في تفاعل الاكسده تكتب e^- في النواتج اما في تفاعل الاختزال فتكتب e^- في المتفاعلات .

تمرين (4-2) : حدد الذرات التي تعاني تأكسدا وتلك التي تعاني اختزالا في التفاعلات الاتيه مع كتابة انصاف التفاعل للتأكسد والاختزال :



① $Zn + Cu^{+2} \rightarrow Zn^{+2} + Cu$ ② $Mg + 2HCl \rightarrow MgCl_2 + H_2$

الحل /

① نلاحظ ان الخارصين Zn قد تحول عدده التأكسدي من صفر الى +2 اي انه عانى فقدان $2e^-$ (تأكسد) بينما تحول العدد التأكسدي للنحاس Cu^{+2} من +2 الى صفر اي انه عانى اكتساب $2e^-$ (اختزل) وتكتب معادلتي انصاف التفاعل كما يلي :

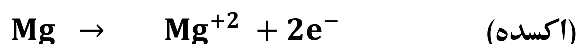


$Zn \rightarrow Zn^{+2} + 2e^-$ (اكسده)

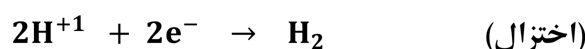


$Cu^{+2} + 2e^- \rightarrow Cu$ (اختزال)

② نلاحظ ان المغنيسيوم قد تحول عدده التأكسدي من صفر الى +2 اي انه عانى فقدان $2e^-$ (تأكسد) بينما تحول العدد التأكسدي للهيدروجين من +1 الى صفر اي انه عانى اكتساب $2e^-$ (اختزل) وتكتب معادلتي انصاف التفاعل كما يلي :

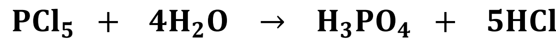


$Mg \rightarrow Mg^{+2} + 2e^-$ (اكسده)

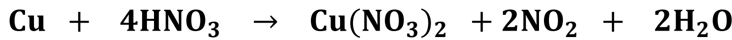


$2H^{+1} + 2e^- \rightarrow H_2$ (اختزال)

واجب : في التفاعلات الاتيه بين ايهما تفاعل اكسده او تفاعل اختزال ولماذا ثم اكتب معادلات انصاف التفاعل للتأكسد والاختزال :



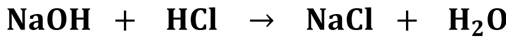
$$PCl_5 + 4H_2O \rightarrow H_3PO_4 + 5HCl$$



$$Cu + 4HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$$



$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O + Energy$$



$$NaOH + HCl \rightarrow NaCl + H_2O$$



$$4Fe + 3O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3 + Energy$$

العوامل المؤكسده والعوامل المختزله :

العامل المؤكسد : هو الماده التي لها القدره على اكسدة ماده اخرى وهو يعاني اختزال نتيجة اكتسابه الالكترونات ويقل عدد تأكسده

العامل المختزل : هو الماده التي لها القدره على اختزال ماده اخرى وهو يعاني اكسده نتيجة فقدانه الالكترونات ويزداد عدد تأكسده

مثال توضيحي :

يتفاعل النحاس مع حامض النتريك حسب المعادله الاتيه حدد العامل المؤكسد والعامل المختزل :



$$Cu + 4HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$$

ولتحديد العامل المؤكسد والعامل المختزل فاننا نتتبع التغيرات الحاصله على العدد التأكسدي للنحاس والنتروجين حيث نجد ان النحاس عانى اكسده (فقد الكترونين) لذلك فهو العامل المختزل بينما نجد ان النتروجين عانى اختزال (اكتسب الكترون واحد) لذلك فهو العامل المؤكسد .

ملاحظه: لانتتبع التغيرات في الاعداد التأكسديه على الجذور المعروفه لانها لاتتغير ولكن يمكن متابعة العدد التأكسدي للذرات الموجوده ضمن الجذر مثل : SCN^- , $C_2O_4^{-2}$, CO_3^{-2} , PO_4^{-3} , SO_4^{-2} , NO_2^- , NO_3^-

تمرين (3-4) : حدد العامل المؤكسد والعامل المختزل في كل من التفاعلات الاتيه:



① $2C + O_2 \rightarrow 2CO$ ② $Mg + Cl_2 \rightarrow MgCl_2$ ③ $Mg + Fe^{+2} \rightarrow Mg^{+2} + Fe$

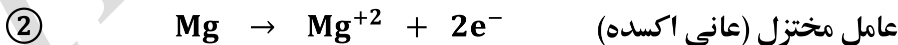
الحل :



① $2C \rightarrow 2C^{+2} + 4e^-$ عامل مختزل (عانى اكسده)



$O_2 + 4e^- \rightarrow 2O^{-2}$ عامل مؤكسد (عانى اختزال)



② $Mg \rightarrow Mg^{+2} + 2e^-$ عامل مختزل (عانى اكسده)



$Cl_2 + 2e^- \rightarrow Cl_2^{-2}$ عامل مؤكسد (عانى اختزال)

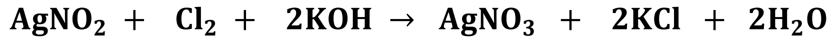


③ $Mg \rightarrow Mg^{+2} + 2e^-$ عامل مختزل (عانى اكسده)



$Fe^{+2} + 2e^- \rightarrow Fe$ عامل مؤكسد (عانى اختزال)

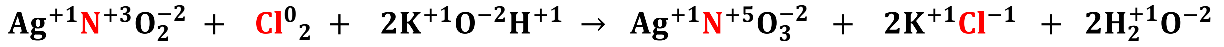
سؤال (4-15) : حدد العامل المؤكسد والعامل المختزل في التفاعل الاتي :



$$AgNO_2 + Cl_2 + 2KOH \rightarrow AgNO_3 + 2KCl + 2H_2O$$

الحل :

يفضل كتابة الاعداد التأكسديه فوق كل عنصر في طرفي المعادله لكي يتبين لنا هل عانى العنصر اكسده ام اختزال وكما يلي :



$$Ag^{+1}N^{+3}O_2^{-2} + Cl^0_2 + 2K^{+1}O^{-2}H^{+1} \rightarrow Ag^{+1}N^{+5}O_3^{-2} + 2K^{+1}Cl^{-1} + 2H_2^{+1}O^{-2}$$

نلاحظ ان العناصر التي عانت تغيرا في اعدادها التاكسديه هي الكلور والنتروجين فقط حيث ان الكلور عانى اختزال (فهو عامل مؤكسد) والنتروجين عانى اكسده (وهو عامل مختزل) :

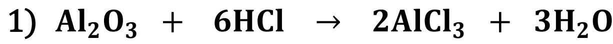


$$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^{-1}$$ عانى اختزال (عامل مؤكسد)



$$N^{+3} \rightarrow N^{+5} + 2e^-$$ عانى اكسده (عامل مختزل)

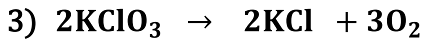
سؤال (4-23) : اي تفاعل هو تفاعل اكسده-اختزال ولماذا :



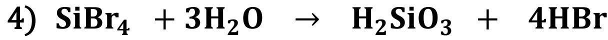
1) $Al_2O_3 + 6HCl \rightarrow 2AlCl_3 + 3H_2O$



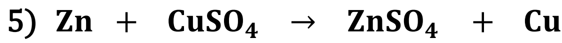
2) $2Na + Cl_2 \rightarrow 2NaCl$



3) $2KClO_3 \rightarrow 2KCl + 3O_2$



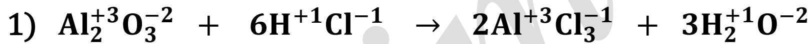
4) $SiBr_4 + 3H_2O \rightarrow H_2SiO_3 + 4HBr$



5) $Zn + CuSO_4 \rightarrow ZnSO_4 + Cu$

الحل /

يفضل كتابة الاعداد التأكسديه فوق كل عنصر في طرفي المعادله لكي يتبين لنا هل عانى العنصر اكسده ام اختزال وكما يلي :



1) $Al_2^{+3}O_3^{-2} + 6H^{+1}Cl^{-1} \rightarrow 2Al^{+3}Cl_3^{-1} + 3H_2^{+1}O^{-2}$

ليس تفاعل اكسده-اختزال لعدم وجود تغيرات في الاعداد التأكسديه لجميع العناصر 0



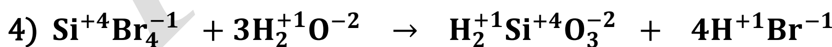
2) $2Na^0 + Cl_2^0 \rightarrow 2Na^{+1}Cl^{-1}$

تفاعل اكسده- اختزال حيث يعاني الصوديوم اكسده ويعاني الكلور اختزال



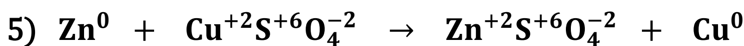
3) $K^{+1}Cl^{+5}O_3^{-2} \rightarrow 2K^{+1}Cl^{-1} + 3O_2^0$

تفاعل اكسده-اختزال حيث يعاني الاوكسجين اكسده ويعاني الكلور اختزال



4) $Si^{+4}Br_4^{-1} + 3H_2^{+1}O^{-2} \rightarrow H_2^{+1}Si^{+4}O_3^{-2} + 4H^{+1}Br^{-1}$

ليس تفاعل اكسده-اختزال لعدم وجود تغيرات في الاعداد التأكسديه لجميع العناصر 0



5) $Zn^0 + Cu^{+2}S^{+6}O_4^{-2} \rightarrow Zn^{+2}S^{+6}O_4^{-2} + Cu^0$

تفاعل اكسده-اختزال حيث يعاني الزنك اكسده ويعاني النحاس اختزال

الخلايا الكهروكيميائيه :

تتكون من قطبين احدهما موجب (+) ويدعى الانود (تجري عنده عملية التاكسد) ويكون مصدر للالكترونات والاخر سالب (−) ويدعى الكاثود (تجري عنده عمليةالاختزال وتنتقل اليه الالكترونات عبر سلك خارجي) وكلاهما مغموران في محلول الكتروليتي تشترك مكوناته في تفاعلات الاكسده والاختزال التي تجري على سطحي القطبين .

تقسم الخلايا الكهروكيميائيه الى نوعين :

① خلايا منتجه للتيار الكهربائي مثل الخلايا الكلفانيه (الفولتائيه) وابسطها خلية دانيال والبطاريات الجافه والنضائد (بطارية السيارة)

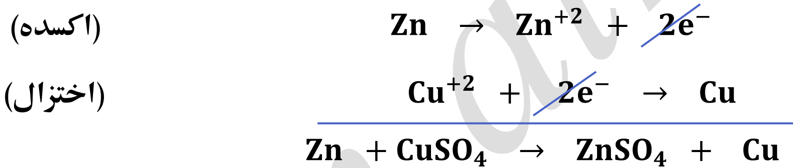
② خلايا مستهلكه للتيار الكهربائي مثل الخلايا الالكتروليتيه ومنها خلايا التحليل الكهربائي وخلايا الطلاء الكهربائي

الخلايا الكلفانيه :

هي تلك الخلايا التي تتحول فيها الطاقه الكيميائيه الى طاقه كهربائيه من خلال تفاعل كيميائي يجري تلقائيا

س/ مالذي يحدث عند غمر لوح من الخارصين في محلول كبريتات النحاس ؟

ج / يتاكل لوح الخارصين ويضمحل ويصاحب ذلك زيادة تركيز ايونات الخارصين في المحلول وفي نفس الوقت تبدأ طبقه اسفنجيه بنية اللون (النحاس) باكساء الخارصين ويترسب بعض منها في القعر ويخفت لون كبريتات النحاس الزرقاء نتيجة لنقصان تركيز ايونات النحاس حتى يصبح عديم اللون وتحدث التفاعلات الاتيه :



$Zn \rightarrow Zn^{+2} + 2e^-$ (اكسده)

$Cu^{+2} + 2e^- \rightarrow Cu$ (اختزال)

$Zn + CuSO_4 \rightarrow ZnSO_4 + Cu$

اما ايونات SO_4^{-2} لم تعاني تغيرا في عدد تاكسدها اي لم تشترك في التفاعل فلا حاجه لكتابتها في معادلتي انصاف التفاعل

خلية دانيال :

تتكون الخلية من ربط قطبين مختلفين هما قطب الخارصين (لوح من الخارصين مغمور في كبريتات الخارصين) والذي يمثل الانود . وقطب النحاس(لوح من النحاس مغمور في كبريتات النحاس) الذي يمثل الكاثود. ويتصل بين القطبين سلك من الخارج متصل بفولتميتر ويصل بين محلوليهما جسر ملحي يحتوي على محلول الكتروليتي لا يتغير كيميائياً أثناء العمل ، ويساعد على انتقال الايونات بين المحلولين

عمل الخلية:

① يعاني الخارصين تأكسداً عند الانود ويتحول إلى ايونات تذوب في المحلول في حين تتوجه الالكترونات خلال السلك إلى قطب الكاثود لوح النحاس:



$Zn \rightarrow Zn^{+2} + 2e^-$

② تكتسب ايونات ألنحاسيك الالكترونات عند قطب الكاثود حيث تعاني اختزالاً إلى ذرات نحاس تترسب على سطح النحاس فيزداد سمكاً



$Cu^{+2} + 2e^- \rightarrow Cu$

③ يقل تركيز محلول كبريتات النحاس بسبب اختفاء ايونات النحاس تدريجياً أما تركيز ايونات الخارصين فسوف تزداد

④ يحدث تبادل ايوني عبر الجسر الملحي حيث تنتقل الايونات السالبة SO_4^{-2} باتجاه القطب الموجب (الانود) اي الى محلول كبريتات الخارصين بسبب زيادة عدد الشحنات الموجبه بينما تنتقل الايونات الموجبة K^+ الموجودة في الجسر الملحي باتجاه القطب السالب (الكاثود) كبريتات النحاس

⑤ التوصيل الكهربائي يتم عبر انتقال الالكترونات عن طريق الدائرة الخارجية (السلك الموصل) بينما في الدائرة الداخلية (الجسر الملحي) يتم من خلاله انتقال الايونات

سؤال / ما هو الجسر الملحي ؟ وما عمله ؟

جواب / هو انبوبة زجاجية على شكل حرف U مقلوب تحتوي على محلول الكتروليتي لا يتغير كيميائياً, KNO_3 , KCl (K_2SO_4) أثناء العمل ويثبت داخل الانبوبة بمادة الآكار و يساعد على انتقال الايونات بين المحلولين(وسط جرياني) وبالتالي يساعد على استمرار التيار الكهربائي بين القطبين.

سؤال (9-4) : مالفرق بين الخليه الكلفانيه (مثل خلية دانيال) وخلايا التحليل الكهربائي ؟

الحل /

الخلية الكلفأنّية	خلية التحليل الكهربائي
1– تستخدم التفاعل الكيميائي للحصول على الكهربائية	1– تستخدم الطاقة طاقة كهربائية . لحدوث تفاعل كيميائي
2 – تفاعلاتها تكون تلقائية أي أن سالبة – = GΔ	2– تحصل بصورة غير تلقائية اي أن موجبة . + = GΔ
3 – يستخدم فيها جسر ملحي .	3 – لايستخدم فيها جسر ملحي .
4 – تنتقل فيها الالكترونات المتحررة من الذرات إلى الايونات عبر السلك الموصل الخارجي بينما تنتقل الايونات بين المحلولين بواسطة الجسر الملحي	4 –تنتقل فيها الالكترونات من مصدرالجهد الخارجي(البطارية مثلاً)بواسطة الايونات الموجبة والسالبة الموجودة. في المحلول الالكتروليتيي او المواد المنصهره.
5 – مثال على الخلية الكلفأنّية خلية دانيال وبطاريات (نضائد) الاجهزه الكهربائية وبطارية تشغيل السيارات .	5 – مثال على خلايا التحليل الكهربائي خلية الطلاء الكهربائي او خلايا تنقية الفلزات.

جهد الخليه الكلفانيه E_{cell}:

لماذا تحدث عملية سريان التيار الكهربائي (انتقال الالكترونات من الانود الى الكاثود) ؟ الجواب هو بسبب فرق الجهد بينهما والذي يسمى بجهد الخليه E_{cell} ويعرف على انه : اكبر قيمه لفرق الجهد الكهربائي بين القطبين في الخليه الكلفانيه ويسمى ايضا القوه الدافعه الكهربائيه emf ويقاس بالفولت وهو يعتمد على طبيعة الاقطاب وتراكيز الايونات ودرجة الحراره

جهد القطب : هو فرق الجهد الحاصل بين لوح الفلز ومحلول ايوناته ويقسم الى قسمين جهد التأكسد (مدى ميل الماده لفقدان الالكترونات) وجهد الاختزال(مدى ميل الماده لاكتساب الالكترونات).

ويمكن ايجاد جهد الخليه حسب المعادله :

$$E_{cell} = E_{anode} + E_{cathode}$$

وعند قياس جهد الخليه في الظروف القياسيه STP (25°C , 1atm) وعندما تكون التراكيز المولاريه للايونات في محاليل القطبين يساوي 1 M فأن جهد الخليه يصبح جهد الخليه القياسي وكلاهما يقاس بالفولت (V) :

$$E^{\circ}_{cell} = E^{\circ}_{anode} + E^{\circ}_{cathode}$$

قياس جهود الاقطاب :

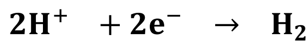
لايمكن قياس جهد اي قطب لوحده منفردا لذا لابد من وجود قطب مرجع (ذو جهد قياسي معلوم) يربط معه في دائره كهربائيه متكامله يمكن قياس جهود الاقطاب الاخرى نسبة اليه وهناك العديد من الاقطاب المرجعيه اهمها :

قطب الهيدروجين القياسي (SHE) :

يتكون من انبوبه زجاجيه يمر بها غاز الهيدروجين على شكل فقاعات عند STP مغموره في محلول HCl تحتوي الانبوبه في اسفلها على قطعه من البلاتين الخشن الاسود ومتصل بسلك من البلاتين لتوفير وسيله للتوصيل الكهربائي مع الدائره الخارجيه والانبوبه، يمكن استخدامه كانود او كاثود حسب طبيعة القطب الذي يربط معه .

اتفق حسب نظام (IUPAC) ان يكون جهد قطب الهيدروجين القياسي صفرا سواء كان انود او كاثود .


$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ $\qquad E^{\circ}_{anode} = 0.0$ Volt


$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ $\qquad E^{\circ}_{cathode} = 0.0$ Volt

س/ لماذا يستخدم قطب الهيدروجين القياسي كقطب مرجع لقياس جهود اقطاب العناصر الاخرى ؟

ج/ لان نشاطه الكيميائي متوسط بين نشاط العناصر الاخرى حيث يمكن استخدامه كقطب أنود او كقطب كاثود .

س/ لماذا تغطى قطعة البلاتين بطبقه من البلاتين الاسود ؟

ج/ لاضفاء الخشونه اللازمه لتوفير مساحه سطحيه اكبر للامتزاز (تلامس الغاز مع المحلول) ولان البلاتين ماده خامله (لاتعاني اكسده او اختزال)

س/ لماذا يستخدم البلاتين في الاقطاب الغازيه والايونيه ؟

ج/ 1- لانه ماده خامله (لاتعاني اكسده او اختزال)

2 - لتوفير سطح للقطب يمكن ان تتأكسد او تختزل جزيئات الهيدروجين عليه

3 - توفير وسيله للتوصيل الكهربائي مع الدائره الخارجيه .

جهود الاقطاب القياسيه :

يمكن استخدام قطب الهيدروجين القياسي لقياس الجهود القياسية للاقطاب الاخرى، فعندما يربط هذا القطب مع اي قطب اخر لعمل خلية، سيكون جهدالخلية القياسي مساويا الى مجموع الجهد القياسي لقطب العنصر مضافا له جهد قطب الهيدروجين القياسي وبما ان قيمة جهد قطب الهيدروجين يساوي صفراً، فمعنى هذا ان الجهد القياسي لقطب العنصر سيساوي جهد الخلية نفسها .

ملاحظات :

عند الاطلاع على جدول جهود الاختزال القياسيه للعناصر ص 167 فاننا نستخلص مايلي :

1) القيم المذكوره في الجدول تمثل جهود الاختزال القياسيه للعناصر وعندما تستخدم كجهود اكسده تقلب اشارتها
2) تقل جهود الاختزال القياسيه كلما اتجهنا الى الاسفل اي زيادة سهولة تأكسدها (زيادة قوتها كعامل مختزل)
3) تزداد جهود الاختزال القياسيه كلما اتجهنا الى الاعلى اي زيادة سهولة اختزالها (زيادة قوتها كعامل مؤكسد)
4) الجهد القياسي لاي خليه تتكون من قطب العنصر + قطب الهيدروجين القياسي = جهد الاختزال القياسي لذلك العنصر
5) قيمة جهد التأكسد القياسي لعنصر معين = قيمة جهد الاختزال القياسي لذلك العنصر بعكس الاشاره
6) عند اختيار اي عنصرين من الجدول لعمل خليه كلفانيه فان العنصر الذي في ((الاعلى هو كاثود والذي يقع اسفله هو انود))
7) تدل قيمة جهد الاختزال على مدى قدرة المادة على اكتساب الالكترونات أي مدى قدرته على اكسدة المواد وهي تزداد صعوداً
8) الماده التي لها جهد اختزال اكبر نسبيا تعتبر عامل مؤكسد قوي (تستطيع اكسدة الماده ذات جهد الاختزال الاقل)
9) الماده التي لها جهد اختزال اقل نسبيا تعتبر عامل مختزل قوي (تستطيع اختزال الماده ذات جهد الاختزال الاكبر)

اثراء : يتم اولا تحديد نوع جهد القطب فاذا تم اعتبار قطب الهيدروجين القياسي انودا (يعاني تاكسدا) سيكون قطب العنصر الاخر كاثودا (يعاني اختزالا) ثم نقيس جهد الخلية فاذا كانت القيمة موجبة فهذا يعني حصول تفاعل تاكسد واختزال تفاعل تلقائي (للتفاعل الامامي) أي ان الهيدروجين يستطيع اختزال ايونات ذلك العنصر وبالتالي فان القيمة ستكون قيمة جهد الاختزال القياسي لذلك العنصر ، اما اذا كانت القيمة سالبة فهذا يعني عدم حصول تفاعل اكسدة واختزال (تفاعل غير تلقائي) بالاتجاه الامامي أي ان الهيدروجين لا يستطيع اختزال العنصر حسب هذا الربط وعليه ولكي يحدث تفاعل اكسدة واختزال يستوجب جعل قطب الهيدروجين كاثود وقطب العنصر الاخر انودا والقيمة في هذه الحالة تمثل جهد التاكسد القياسي لذلك العنصر وعند قلب اشارة القيمة يصبح جهد الاختزال القياسي لذلك العنصر وعلى هذا الاساس تم قياس جهود الاختزال القياسية لكافة العناصر .

سؤال (1-4) : عرف المصطلحات الاتيه : الانود ، القوه الدافعه الكهربائيه ، جهد الاختزال القياسي ، الجسر الملحي

الحل /

الانود : هو القطب الذي تجري عنده عملية الاكسدة والذي يكون مصدراً للألكترونات .

القوة الدافعة الكهربائية : مصطلح شائع آخر لجهد الخلية وهو اكبر قيمه لفرق الجهد الكهربائي بين القطبين في الخليه الكلفانيه ويرمز له emf ويقاس بالفولت وهو يعتمد على طبيعة الاقطاب وتراكيز الايونات ودرجة الحراره .

جهد الاختزال القياسي : هو فرق الجهد الحاصل بين لوح الفلز ومحلول ايوناته ويعبر عن مدى ميل الماده لاكتساب الالكترونات .

الجسر الملحي : هو انبوبة زجاجية على شكل حرف U مقلوب تحتوي على محلول الكتروليتي لا يتغير كيميائياً, KNO_3 , KCl (K_2SO_4) أثناء العمل ويثبت داخل الانبوبة بمادة الآكار و يساعد على انتقال الايونات بين المحلولين(وسط جرياني) وبالتالي يساعد على استمرار التيار الكهربائي بين القطبين.

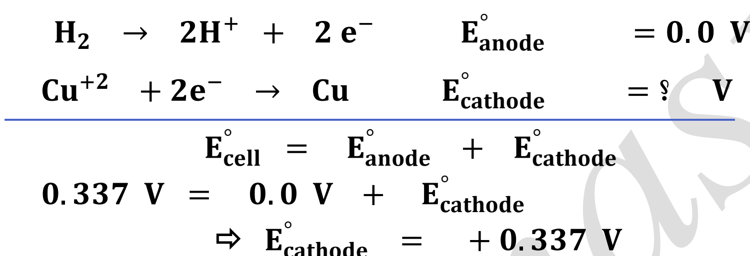
سؤال (4-3) : اي المواد في الازواج التالية هو الافضل كعامل مؤكسد تحت الظروف القياسية: أ) Br_2 or Au^{+3} ب) H_2 or Ag^{+} ج) Cr^{+3} or Cd^{+2} اذا علمت ان جهود الاختزال القياسية للذهب = +1.50 V وللبروم = +1.07 V ، وللفضة = +0.80 V ، وللكادميوم = -0.40 V وللكروم = -0.74 V ؟

الحل /

أ) الذهب ، ب) الفضه ، ج) الكادميوم ؛ هو الافضل كعامل مؤكسد تحت الظروف القياسية لان جهد اختزاله اكبر فهو كاثود لذا يعاني اختزال ويسبب أكسدة الاخر .

تمرين (4-4) : خليه تتكون من قطب الهيدروجين كأنود وقطب النحاس ككاثود ، احسب الجهد القياسي لقطب النحاس(جهد الاختزال القياسي) اذاعلمت ان جهد الخليه القياسي الذي تمت قراءته يساوي +0.337 V ؟

الحل /



$$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^- \qquad E^\circ_{anode} = 0.0\ V$$

$$Cu^{+2} + 2e^- \rightarrow Cu \qquad E^\circ_{cathode} = ؟\ V$$

$$E^\circ_{cell} = E^\circ_{anode} + E^\circ_{cathode}$$

$$0.337\ V = 0.0\ V + E^\circ_{cathode}$$

$$\Rightarrow E^\circ_{cathode} = +0.337\ V$$

انواع الاقطاب :

1) **قطب فلز / ايون فلز :** نوع من الاقطاب المستخدمة في بناء الخلية الكلفانية ويتكون من غمر لوح من فلز في محلول ايونات ذلك الفلز مثل قطب الخارصين $Zn\ /Zn^{+2}$ الذي يتكون من غمر لوح من الخارصين في محلول كبريتات الخارصين و يمكن استعماله كانود او كاثود حسب تركيب الخلية الكلفانية .

2) **القطب الغازي :** نوع من الاقطاب المستخدمة في بناء الخلية الكلفانية ويتكون من ضخ غاز خلال انبوبة زجاجية بضغط معين داخل محلول يحتوي على ايونات ذلك الغاز ولكون الغاز غير موصل للكهربائية لذلك يستخدم سلك البلاتين كعنصر خامل يكون مثبت في الانبوبة الزجاجية ليعمل كسطح موصل للتيار الكهربائي مثل قطب الهيدروجين وقطب الكلور وقطب البروم .

3) **اقطاب التاكسد والاختزال :** نوع من الاقطاب المستخدمة في بناء الخلية الكلفانية و تتكون من غمر سلك من البلاتين او عمود من الكرافيت في محلول يحتوي على عنصر له حالتي تاكسد مختلفين مثل غمر سلك بلاتين في محلول يحتوي على ايونات Fe^{+2} , Fe^{+3} .

التعبير عن الخليه الكلفانيه كتابتاً :

يمكن التعبير عن الخليه الكلفانيه كتابتا وذلك بكتابة الانود على جهة اليسار والكاثود على جهة اليمين (بالنسبه للقاريء) ونفصل بينهما بالجسر الملحي وحسب الجدول المختصر التالي :

نوع القطب	الكاثود(−)	جسر ملحي	الانود(+)
قطب الفلز وايونه	$Zn^{+2}\ (1M)\ \vert\ Zn$	‖	$Zn\ \vert\ Zn^{+2}\ (1M)$
القطب الغازي	$Cl^-\ (1\ M)\ \vert\ Cl_2\ (1atm)\ \vert\ Pt$	‖	$Pt\ \vert\ H_2\ (1atm)\ \vert\ H^+\ (1M)$
قطب التأكسد− الاختزال	$Fe^{+3}\ (1M)\ ;\ Fe^{+2}\ (1M)\ \vert\ Pt$	‖	$Pt\ \vert\ Fe^{+2}\ (1M)\ ;\ Fe^{+3}\ (1M)$

حساب جهد الخليه القياسي :

عند حساب جهد الخلية القياسي يجب مراعاة النقاط الاتية:

أولاً: يجب تحديد قطبي الانود والكاثود اولاً وكمايلي :

1 – عندما تعطى أقطاب مختلفة يتم اختيار قطب الانود للعنصر الذي يمتلك اقل جهد اختزال قياسي ونقلب اشارته . ويتم اختيار قطب الكاثود للعنصر الذي يمتلك اعلى جهد اختزال قياسي ولاتقلب اشارته (أي تبقى كما هي) .

2 – عندما يعطى في السؤال التفاعل العام للخلية فتحدد عمليتي التأكسد والاختزال من خلال الزياده والنقصان في عددها ألتأكسدي . فالمادة التي تعاني تأكسداً تعتبر انوداً والمادة التي تعاني اختزالاً تعتبر كاثوداً .

3 – عندما يعبر عن الخلية كتابةً فالقطب الذي يقع إلى جهة اليسار يعتبرقطب الانود ونقلب إشارة جهد اختزاله . أما القطب الذي يقع إلى جهة اليمين فيعتبر قطب الكاثود .

4 – عندما تتكون الخلية الفولتائية من قطب هيدروجين قياسي وقطب اخر ، ويذكر ان قيمة PH محلول قطب الهيدروجين تقل فهذا يعني ان ايونات H^+ تزداد (أي يتأكسد H_2) فيكون قطب الهيدروجين انود والاخر كاثود .

وعندما يذكر ان قيمة PH محلول قطب الهيدروجين تزداد فهذا يعني ان ايونات H^+ تقل (أي يختزل H_2) فيكون قطب الهيدروجين كاثود والاخر انود وتقلب اشارته

5 – عندما تذكر في السؤال عبارة : يذوب عنصر فلزي معين ويتحرر غاز Cl_2 , O_2 فهذا يعني انه يتأكسد وهو اذن ← انود

أما عندما تذكر في السؤال عبارة : يترسب عنصر فلزي معين ويتحرر غاز H_2 فهذا يعني انه يختزل وهو اذن ← كاثود

(علماً ان غاز H_2 يتحرر عند الكاثود ، ويتحرر غاز Cl_2 , O_2 عند الانود) دائماً

ثانياً : يجب ان يكون عدد الالكترونات المفقودة (عند قطب الانود) مساوي لعدد الالكترونات المكتسبة (عند قطب الكاثود) وفي حال انها غير متساوية فيجب ضرب معادلات الاقطاب بعدد معين حتى تتساوى ثم يتم حذفها من طرفي تفاعلات نصفي الخلية .

علماً بأنه عند ضرب طرفي معادلات الاقطاب بعدد معين، فان قيمة جهد القطب القياسي تبقى ثابتة لا تتغير

ثالثاً : لاستخراج قيمة جهد الخلية القياسي تكتب تفاعلات نصفي الخلية عند الاقطاب وتكتب امامها قيم جهودها القياسية ثم تستخدم العلاقة الاتية:

$$E^\circ_{cell} = E^\circ_{anode} + E^\circ_{cathode}$$

رابعاً: اذا كانت قيمة جهد الخلية القياسي موجبة تكون تفاعلات اقطابها تلقائية (عكس اشارةالطاقة الحره) (أي ان اتجاه الالكترونات من الانود الى الكاثود) بمعنى اخر يحدث التفاعل كما هو مكتوب في معادلة التفاعل

اما اذا كانت قيمتها سالبة فتكون تفاعلات الاقطاب فيها غير تلقائية (عكس اشارة الطاقه الحره) (أي ان اتجاه الالكترونات من الكاثودالى الانود) وهذا غير ممكن وعليه يحدث التفاعل عكس ماهو مكتوب في معادلة التفاعل .

اثراء:

1) عندما يذكر في السؤال هل يذوب (يتأكسد) فلز .... أو هل يتحرر غاز الكلور أو الاوكسجين (فاننا نعتبر المادة المذكورة انوداً) ونقلب إشارة جهد اختزالها . بينما المادة الأخرى فتعتبر كاثوداً . ثم نجد جهد الخلية القياسي فإذا كان موجب القيمة فالجواب نعم يذوب أو نعم يتحرر او نعم يتاكسد ، أما إذا كان سالباً فالجواب لا يذوب أو لا يتحرر او لا يتاكسد .

2)عندما يذكرفي السؤال هل يترسب (يختزل) فلز .... او هل يتحرر غاز الهيدروجين أو هل يذوب غاز الكلور أو الاوكسجين (فاننا نعتبر المادة المذكورة كاثودا) بينما المادة الاخرى انودا ونقلب إشارة جهد إختزالها . ثم نجد جهد الخلية القياسي فإذا كان موجباً فالجواب نعم .. يترسب أو يذوب او يختزل ، أما إذا كان سالباً فالجواب لا يترسب . لا يتحرر .. او لا يذوب .

تمرين (4-5) : احسب جهد الخليه القياسي لخليه تم عملها من قطب الكادميوم Cd المغمور في محلول 1M من نترات الكادميوم وقطب الكروم Cr المغمور في 1M من نترات الكروم اذا علمت ان جهود الاختزال القياسيه : $E^{\circ}_{Cr^{+3}/Cr} = -0.74\ V$ ، $E^{\circ}_{Cd^{+2}/Cd} = -0.40\ V$ ؟

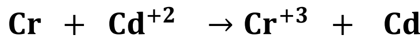
الحل / نختار قطب الكادميوم كاثودا لانه اعلى جهد اختزال وعليه فان قطب الكروم يصبح انود ... وتقلب اشارته :



$$2 \times \{Cr \rightarrow Cr^{+3} + 3e^- \qquad E^{\circ}_{anode} = +0.74\ V\}$$ انود



$$3 \times \{Cd^{+2} + 2e^- \rightarrow Cd \qquad E^{\circ}_{cathode} = -0.40\ V\}$$ كاثود



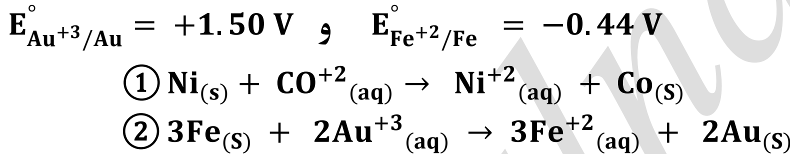
$$Cr + Cd^{+2} \rightarrow Cr^{+3} + Cd$$

$$E^{\circ}_{cell} = E^{\circ}_{anode} + E^{\circ}_{cathode}$$

$$E^{\circ}_{cell} = (+0.74\ V) + (-0.40\ V) = +0.34\ V$$

تمرين (4-6) : هل يمكن حدوث كل من تفاعلات التأكسد والاختزال الممثلة بالمعادلات الآتية تحت الظروف القياسية بشكل تلقائي، إذا علمت أنّ جهود الاختزال القياسية : $E^{\circ}_{Co^{+2}/Co} = -0.28\ V$ ، $E^{\circ}_{Ni^{+2}/Ni} = -0.25\ V$

$E^{\circ}_{Fe^{+2}/Fe} = -0.44\ V$ و $E^{\circ}_{Au^{+3}/Au} = +1.50\ V$



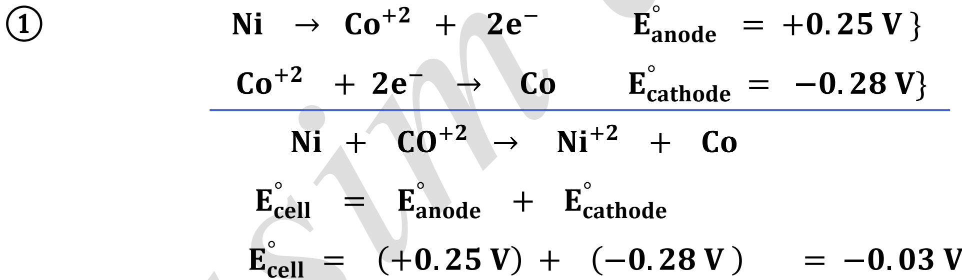
① $Ni_{(s)} + CO^{+2}_{(aq)} \rightarrow Ni^{+2}_{(aq)} + Co_{(S)}$

② $3Fe_{(S)} + 2Au^{+3}_{(aq)} \rightarrow 3Fe^{+2}_{(aq)} + 2Au_{(S)}$

الحل /

نحدد الانود والكاثود حسب معادلة التفاعل المكتوبه كما هي وليس حسب جهود الاختزال القياسيه المعطاة :

①



$$Ni \rightarrow Co^{+2} + 2e^- \qquad E^{\circ}_{anode} = +0.25\ V\}$$

$$Co^{+2} + 2e^- \rightarrow Co \qquad E^{\circ}_{cathode} = -0.28\ V\}$$

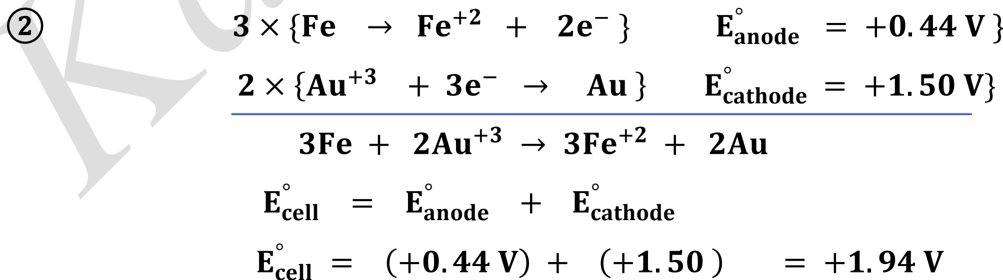
$$Ni + CO^{+2} \rightarrow Ni^{+2} + Co$$

$$E^{\circ}_{cell} = E^{\circ}_{anode} + E^{\circ}_{cathode}$$

$$E^{\circ}_{cell} = (+0.25\ V) + (-0.28\ V) = -0.03\ V$$

جهد الخليه سالب لذلك فالتفاعل غير تلقائي ولكي يصبح تلقائي يجب قلب معادلة التفاعل .

②



$$3 \times \{Fe \rightarrow Fe^{+2} + 2e^-\} \qquad E^{\circ}_{anode} = +0.44\ V\}$$

$$2 \times \{Au^{+3} + 3e^- \rightarrow Au\} \qquad E^{\circ}_{cathode} = +1.50\ V\}$$

$$3Fe + 2Au^{+3} \rightarrow 3Fe^{+2} + 2Au$$

$$E^{\circ}_{cell} = E^{\circ}_{anode} + E^{\circ}_{cathode}$$

$$E^{\circ}_{cell} = (+0.44\ V) + (+1.50) = +1.94\ V$$

جهد الخليه موجب لذلك فالتفاعل تلقائي

تمرين (4-7) : التفاعل العام لخليه كلفانيه كالاتي : $Cl_{2g} + 2Ag_s \rightarrow 2Cl^-_{aq} + 2Ag^+_{aq}$ عبر عن الخليه كتابتاً عند الظروف القياسيه ثم بين تفاعلي التأكسد والاختزال ؟

الحل /

يعبر عن تلك الخلية كتابةً على الصورة الآتية : $Ag | Ag^{+}\ (1M) \| Cl^{-}\ (1M) | Cl_2\ (1atm) | Pt$

تفاعل الاختزال عند الكاثود

$Cl_2 + 2e^{-} \rightarrow 2Cl^{-}$

تفاعل التأكسد عند الأنّود

$2Ag \rightarrow 2Ag^{+} + 2e^{-}$

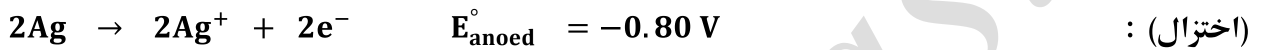
ملاحظه / اذا ورد Cl_2 , Br_2 , H_2 في معادلة التفاعل فهذا يدل على كونه قطب غازي .

تمرين (4-8) : هل بامكان محلول HCl اذابة فلز الفضه الموجود في محلول يحتوي على ايون الفضه بتركيز $1M$ للخليه الاتيه علما جهد الاختزال القياسي للفضه يساوي $+0.80\ V$: $Ag | Ag^{+}\ (1M) \| H^{+}\ (1M) | H_2\ (1atm) | Pt$ ؟

معلومه : يقصد بذوبان الفلز في المحلول هو حدوث التفاعل بشكل تلقائي .

الحل /

حسب التعبير عن الخليه كتابةً فأن التفاعل المكتوب على اليسار هو الأنّود (تأكسد) والتفاعل المكتوب على اليمين هو الكاثود

(اختزال) :

$2Ag \rightarrow 2Ag^{+} + 2e^{-} \qquad E^{\circ}_{anoed} = -0.80\ V$

(انتبه : تم قلب اشارة جهد الاختزال القياسي للفضه لاننا اعتبرناه انود)


$2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_2 \qquad E^{\circ}_{cathode} = 0.00\ V$

(يمكن حل السؤال حتى بعدم ذكر التعبير عن الخليه كتاباً في السؤال وذلك بافتراض ان فلز الفضه أنوداً كما ذكرنا سابقاً)

ويمكن حساب جهد الخلية القياسي : $E^{\circ}_{cell} = E^{\circ}_{anode} + E^{\circ}_{cathode}$

$E_{cell} = (-0.80\ V) + (0.00\ V) \Rightarrow E_{cell} = -0.80\ V$

قيمة جهد الخلية سالبة فالتفاعل غير تلقائي لايمكن إذابة فلز الفضة في مثل تلك الخلية.

سؤال (4-12): ايهما يحرر الهيدروجين الالمنيوم ام الذهب عند تفاعلها مع الحوامض المخففه إذا علمت أنّ جهد الاختزال القياسي للالمنيوم = $-1.66\ V$ وللذهب = $+1.50\ V$ ، ولماذا ؟

الحل/

لكي يتحرر غاز الهيدروجين يجب أن تجري عملية اختزال لأيونات الهيدروجين . لذا يجب أنّ يكون كاثود، وعند النظر إلى جهود الاختزال القياسية لكل من : الالمنيوم والذهب نلاحظ ان احدهما موجب (اعلى من جهد الاختزال القياسي للهيدروجين $0.00\ V$) والاخر سالب (ادنى من جهد الاختزال القياسي للهيدروجين $0.00\ V$) وعلية سنختار الادنى (حسب قاعدة الاعلى هو كاثود والادنى هو انود) ليكون انوداً وهو الالمنيوم :

$E^{\circ}_{cell} = E^{\circ}_{anode} + E^{\circ}_{cathode}$

(تقلب اشارة جهد الاختزال القياسي للالمنيوم) $E^{\circ}_{cell} = (+1.66\ V) + (0.00\ V) \Rightarrow$

جهد الخليه موجب(تفاعل تلقائي يتحرر الغاز) اذن الاختيار مقبول $E^{\circ}_{cell} = +1.66\ V \Rightarrow$

اما اذا اخترنا الذهب : (تقلب اشارة جهد اختزاله) $E^{\circ}_{cell} = (-1.50\ V) + (0.00\ V)$

جهد الخليه سالب (تفاعل غيرتلقائي لايتحرر الغاز)اذن الاختيار غير مقبول $E^{\circ}_{cell} = -1.50\ V \Rightarrow$

سؤال (4-13): هل يجري تفاعل الخليه المعبر عنها كتابتاً ادناه تلقائيا ام لا علما ان جهود الاختزال القياسيه للحديد = +0.77 V



وللبروم = +1.07 : $Pt\,|Fe^{+2}\,(1\,M)\,;\,Fe^{+3}\,(1\,M)\,||Br^{-}\,(1\,M)|\,Br_2\,(1\,atm)\,|\,Pt$

الحل /

نكتب تفاعل الانود والكاثود على ضوء ما معبر عن الخلية كتابة وكما يلي :

$$2Fe^{+2} \rightarrow 2Fe^{+3} + 2e^{-} \qquad E^{\circ}_{anode} = -0.77\ V$$

$$Br_2 + 2e^{-} \rightarrow 2Br^{-} \qquad E^{\circ}_{cathode} = +1.07$$

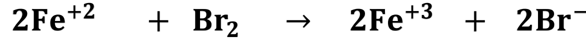
$$2Fe^{+2} + Br_2 \rightarrow 2Fe^{+3} + 2Br^{-}$$



$$E^{\circ}_{cell} = E^{\circ}_{anode} + E^{\circ}_{cathode}$$



$$E_{cell} = (-0.77\ V) + (+1.07\ V)$$



$$E_{cell} = +0.30\ V$$

جهدالخلية موجب اذن الخليه تعمل تلقائياً أي ان ايون الحديد يستطيع اختزال البروم و لا يستطيع اكسدة البروم لان جهد اختزاله اقل من جهد اختزال البروم

ملاحظات حول حفظ المحاليل في اواني فلزيه :

عندما يراد حفظ محلول لايونات فلز في إناء مصنوع من فلز اخر فان ذلك يتطلب عدم حصول تفاعل بين الاناء (الفلز) والمحلول (الايونات) أي عدم حصول اكسدة الاناء (ذوبانه) واختزال ايونات المحلول(ترسبها) بمعنى اخر ان تكون قيمة جهد الخلية سالبا وهذا يستوجب ان تكون قيمة جهد اختزال فلز الاناء اكبر من قيمة جهد اختزال ايون الفلز في المحلول (جهد تأكسد اوطأ) ، وفي هذه الحاله لايستطيع الفلز ان يختزل ايونات المحلول وبالمقابل لاتستطيع ايونات المحلول من اكسدة ذرات الفلز . ولغرض معرفة هل يتم الحفظ ام لا فاننا نتبع مايلي :

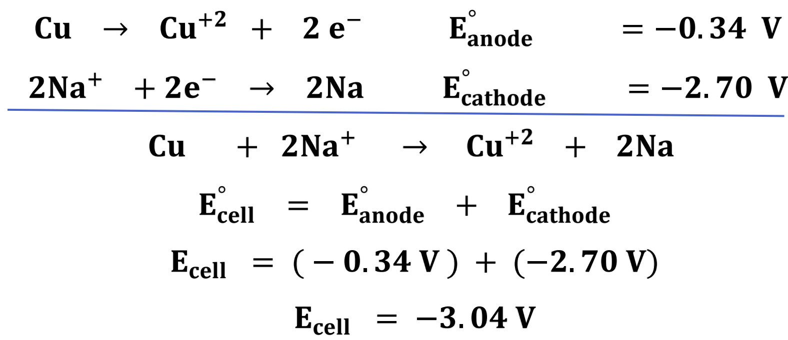
يتم تركيب خليه كلفانيه من قطبين الاول انود يمثله الاناء والاخر كاثود تمثله ايونات المحلول ونكتب معادلتي نصفي الخليه ثم نجد جهد الخليه كما تعلمنا سابقا فاذا كان موجباً فلا يمكن الحفظ وذلك لحصول تفاعل بين الاناء والمحلول ، اما اذا كان سالباً فيمكن الحفظ لعدم حصول تفاعل بينهما .

أو .... بطريقه اخرى يتم تركيب الخليه بحيث يكون قطب الكاثود هو الاناء(لامكانية حصول الاختزال عليه) وقطب الانود تمثله ايونات المحلول ثم نجد جهد الخليه فاذا كان موجبا يمكن الحفظ وان كان سالبا لايمكن الحفظ .

سؤال (4-16): هل يمكن حفظ محلول ملح الطعام في أنّاء من النحاس؟ علما أنّ جهود الاختزال القياسية للنحاس +0.34 V وللصوديوم 2.70 V-م ؟

الحل /

نعتبر اناء النحاس انودا (تقلب اشارة جهد اختزاله) والصوديوم كاثودا ونجد جهد الخليه القياسي فاذاكان موجبا فلا يمكن الحفظ :



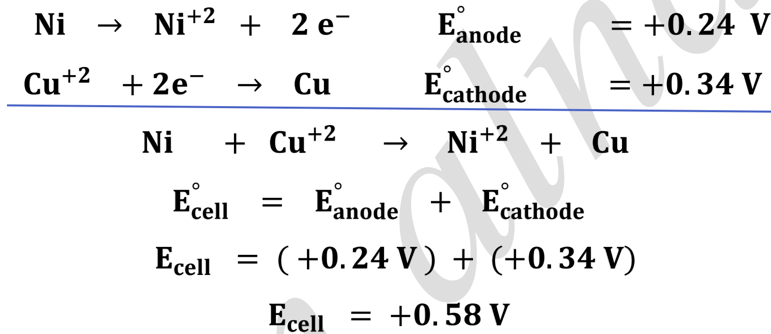
$$Cu \rightarrow Cu^{+2} + 2e^- \qquad E^\circ_{anode} = -0.34\ V$$
$$2Na^+ + 2e^- \rightarrow 2Na \qquad E^\circ_{cathode} = -2.70\ V$$
$$Cu + 2Na^+ \rightarrow Cu^{+2} + 2Na$$
$$E^\circ_{cell} = E^\circ_{anode} + E^\circ_{cathode}$$
$$E_{cell} = (-0.34\ V) + (-2.70\ V)$$
$$E_{cell} = -3.04\ V$$

جهد الخليه سالب اذن الخلية لا تعمل بشكل تلقائي وعليه ..... يمكن الحفظ لعدم حصول تفاعل بين ايونات المحلول واناء النحاس

سؤال (4-17): هل يمكن حفظ محلول كبريتات النحاس $CuSO_4$ في أنّاء من النيكل ام لايمكن بين ذلك مع ذكر السبب؟ علماً أنّ جهود الاختزال القياسية للنحاس $+0.34\ V$ وللنيكل $-0.24\ V$ ؟

الحل /

نعتبر اناء النيكل انودا (تقلب اشارة جهد اختزاله) والنحاس كاثودا ونجد جهد الخليه القياسي فاذاكان موجبا فلا يمكن الحفظ :

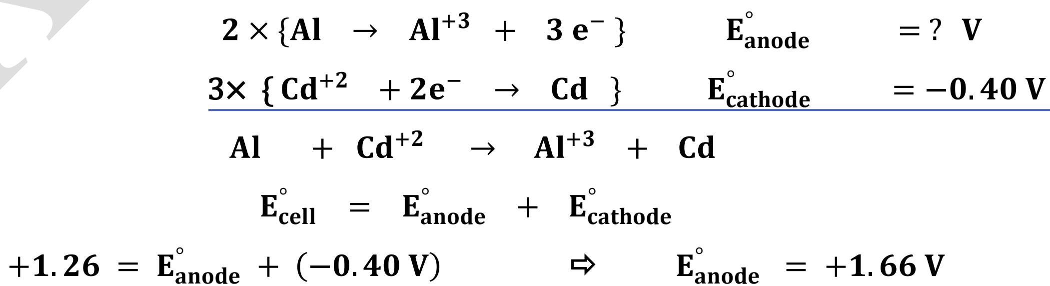


$$Ni \rightarrow Ni^{+2} + 2e^- \qquad E^\circ_{anode} = +0.24\ V$$
$$Cu^{+2} + 2e^- \rightarrow Cu \qquad E^\circ_{cathode} = +0.34\ V$$
$$Ni + Cu^{+2} \rightarrow Ni^{+2} + Cu$$
$$E^\circ_{cell} = E^\circ_{anode} + E^\circ_{cathode}$$
$$E_{cell} = (+0.24\ V) + (+0.34\ V)$$
$$E_{cell} = +0.58\ V$$

جهد الخليه موجب اذن الخلية تعمل تلقائياً وعليه .....لا يمكن الحفظ لحصول تفاعل بين ايونات المحلول واناء النيكل

سؤال (4-28): للخلية الآتية : $Al\,|\,Al^{+3}(1\ M)\,||\,Cd^{+2}(1\ M)\,|\,Cd$ إذا علمت أنّ جهد الخلية القياسي يساوي $+1.26\ V$ وجهد الاختزال القياسي للكادميوم يساوي $-0.40\ V$ إحسب جهد الاختزال القياسي للالمنيوم؟

الحل /



$$2 \times \{Al \rightarrow Al^{+3} + 3e^-\} \qquad E^\circ_{anode} = ?\ V$$
$$3\times \{Cd^{+2} + 2e^- \rightarrow Cd\} \qquad E^\circ_{cathode} = -0.40\ V$$
$$Al + Cd^{+2} \rightarrow Al^{+3} + Cd$$
$$E^\circ_{cell} = E^\circ_{anode} + E^\circ_{cathode}$$
$$+1.26 = E^\circ_{anode} + (-0.40\ V) \quad \Rightarrow \quad E^\circ_{anode} = +1.66\ V$$

وهذا يمثل جهد التأكسد للالمنيوم اما جهد الاختزال فهو نفسه بعكس الاشاره <<< $-1.66\ V$

اثرائي1/ أريد من احد الطلاب كتابة تفاعل لخلية فولتائية قطبيها من الكوبلت والكلور القياسيان فكتبها بالشكل الاتي :

أكان تعبير االطالب صحيحاً أم خاطئاً في كتابته للتفاعل، علما ان : $Co^{+2} + 2Cl^- \rightarrow Cl_2 + Co$

$E^\circ_{Co^{+2}/Co} = -0.28\ V \quad , \quad E^\circ_{Cl_2/Cl^-} = +1.36\ V$ ؟

الحل /

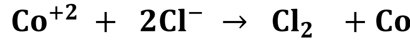
من المعادلة يظهر أن ايونات الكوبلت تعاني اختزال لذلك فهو كاثود وان ايونات الكلور تعاني اكسده لذلك فهي انود



$2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^- \qquad E^\circ_{anode} = -1.36\ V$



$Co^{+2} + 2e^- \rightarrow Co \qquad E^\circ_{cathode} = -0.28\ V$



$Co^{+2} + 2Cl^- \rightarrow Cl_2 + Co$

$E_{cell} = E_{anode} + E_{cathode}$

$E_{cell} = (-1.36\ V) + (-0.28\ V) \rightarrow E_{cell} = -1.64\ V$

بما ان جهد الخليه قيمه سالبه هذا يعني ان التفاعل غير تلقائي وان الخليه لاتعمل وعليه فان الطالب كان خاطئا .

اثرائي2/ هل تفضل حفظ نترات الكوبلت في إناء مصنوع من الخارصين أم من النحاس ؟ ولماذا ؟ اذا علمت ان :

$E^\circ_{Cu^{+2}/Cu} = +0.34\ V \quad , \quad E^\circ_{Zn^{+2}/Zn} = -0.76\ V \quad , \quad E^\circ_{Co^{+2}/Co} = -0.28\ V$

الحل /

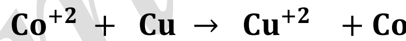
لكي نضمن عدم حصول تفاعل نجعل ايونات المحلول تمثل قطب الكاثود ونختار للانود الاناء الفلزي الذي جهد تاكسده الاوطأ (جهد اختزاله الاعلى) وعليه سنختار فلز النحاس :



$Cu \rightarrow Cu^{+2} + 2e^- \qquad E^\circ_{anode} = -0.34\ V$



$Co^{+2} + 2e^- \rightarrow Co \qquad E^\circ_{cathode} = -0.28\ V$



$Co^{+2} + Cu \rightarrow Cu^{+2} + Co$

$E_{cell} = E_{anode} + E_{cathode}$

$E_{cell} = (-0.34\ V) + (-0.28\ V) \gg E_{cell} = -0.62\ V$

اذن الخلية لا تعمل لان قيمة جهدها بالسالب وعليه الاختيار مقبولاً .

أما إذا اخترنا الاناء المصنوع من فلز الخارصين سيكون لدينا قطبان قطب الانود ويمثله فلز الخارصين (الاناء) وقطب الكاثود ويمثله ايونات الكوبلت :



$Zn \rightarrow Zn^{+2} + 2e^- \qquad E^\circ_{anode} = +0.76\ V$



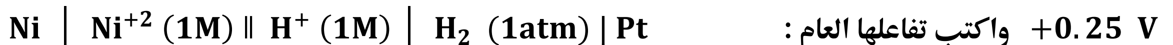
$Co^{+2} + 2e^- \rightarrow Co \qquad E^\circ_{cathode} = -0.28\ V$



$Co^{+2} + Zn \rightarrow Zn^{+2} + Co \qquad E_{cell} = +0.48\ V$

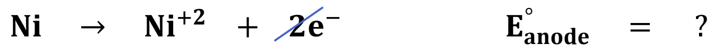
الخلية تعمل لانها جهدها بالموجب . إذن لايمكن الحفظ لحصول تفاعل بين الاناء والايونات . والاختيار غير مقبول

وزاري/ 1994د1 : احسب جهد الاختزال القياسي لقطب النيكل اذاعلمت ان جهد الخليه الاتيه في $25\ ^\circ C$ يساوي $+0.25\ V$ واكتب تفاعلها العام :

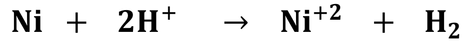


$Ni \mid Ni^{+2}\ (1M) \parallel H^+\ (1M) \mid H_2\ (1atm) \mid Pt$

الحل //







$$E^{\circ}_{cell} = E^{\circ}_{anode} + E^{\circ}_{cathode}$$

$$+0.25 = E^{\circ}_{anode} + 0.0 \quad \rightarrow \quad E^{\circ}_{anode} = +0.25\ V$$

وهذا يمثل جهد التأكسد القياسي للانود (لقطب لنيكل) وعليه فان جهد الاختزال له هو نفسه بعكس الاشاره ← $-0.25\ V$

واجب / خلية فولتائية قطباها قياسيان هما الفضة والخارصين ، أكتب تفاعلها العام ، واحسب جهدها القياسي ثم عبر عنها كتابةً :

$$E^{\circ}_{Zn^{+2}/Zn} = -0.76\ V \quad , \quad E^{\circ}_{Ag^{+}/Ag} = +0.80\ V$$

العلاقة بين جهد الخلية وثابت الاتزان والطاقة الحرة :

يمكن حساب الطاقة الكهربائيه التي تنتجها الخليه الكلفانيه حسب المعادله :

الطاقة الكهربائيه (J) = جهد الخليه (V) × الشحنه الكليه (C)

وحيث ان الشحنه الكليه تساوي حاصل ضرب عدد مولات الالكترونات (عدد مولات الالكترونات المحذوفه عند كتابة التفاعل العام للخليه) في الشحنه الكليه لمول واحد من الالكترونات وتسمى بالفاراداي F :

الطاقة الكهربائيه (J) = جهد الخليه E°_{cell} × عدد مولات الالكترونات (n) × ثابت فاراداي (F)

⇨ الطاقة الكهربائيه = nFE°_{cell}

يمكن حساب ثابت فاراداي من حاصل ضرب عدد افوكادرو × شحنة الالكترون :

$$F = 6.023 \times 10^{23} * 1.6 \times 10^{-19}\ (C) \rightarrow F \cong 96500\ \frac{C}{mol\ .\ e}$$

سؤال (2-4): احسب ثابت فاراداي وبين وحداته ؟ الجواب اعلاه .

ان الطاقة الكهربائيه الناتجه من الخلايا الكلفانيه تساوي الطاقة الحره ولكن بعكس الاشاره :

$$\Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ}_{cell}$$

وكما تعرفنا سابقا على العلاقه بين طاقة كبس الحره القياسيه وثابت الاتزان ⇦ $\Delta G^{\circ} = -RTln\ K_{eq}$

وبالاستعاضة عن ΔG° : $-RTln\ K_{eq} = -nFE^{\circ}_{cell}$

وباعادة الترتيب : $E^{\circ}_{cell} = \frac{RT}{nF} ln\ K_{eq}$

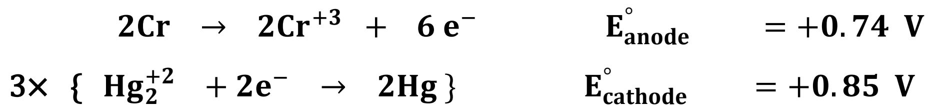
ويمكن تبسيط المعادله بالتعويض عن (R =8.314) و (T =298 K) و (F = 96500) نحصل على :

$$E^{\circ}_{cell} = \frac{0.026}{n} ln\ K_{eq}$$

ملاحظه:تستخدم هذه المعادله فقط عند درجة حراره 25 °C أو 298 K

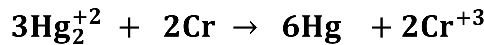
تمرين (4-9) : إحسب ΔG° لتفاعل الخلية القياسي الآتية عند درجة حرارة 25 ℃ : $3Hg_2^{+2} + 2Cr \rightarrow 6Hg + 2Cr^{+3}$

اذا علمت ان جهود الاختزال القياسيه للزئبق = +0.85 V ، وللكروم -0.74 V ؟



$$2Cr \rightarrow 2Cr^{+3} + 6e^- \qquad E^\circ_{anode} = +0.74\ V$$

$$3\times\{Hg_2^{+2} + 2e^- \rightarrow 2Hg\} \qquad E^\circ_{cathode} = +0.85\ V$$



$$3Hg_2^{+2} + 2Cr \rightarrow 6Hg + 2Cr^{+3}$$

$$E^\circ_{cell} = E^\circ_{anode} + E^\circ_{cathode}$$

$$E^\circ_{cell} = (+0.74\ V) + (+0.85) \quad \gg \quad E^\circ_{cell} = +1.59\ V$$

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ_{cell}$$

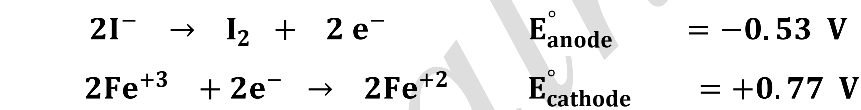
$$\Delta G^\circ = 6\ mol \times 96500\ C/mol \times (+1.59)\ V \quad \ggg \quad \Delta G^\circ = -920610\ j/mol$$

تمرين (4-10) : لتفاعل الخلية القياسي الآتي عند درجة حرارة 25 ℃ : $2Fe^{+3}{}_{(aq)} + 2I^-{}_{(aq)} \rightarrow 2Fe^{+2}{}_{(aq)} + I_{2(S)}$

إذا علمت أنّ جهود الاختزال القياسية : $E^\circ_{I_2/I^-} = +0.53\ V$ ، $E^\circ_{Fe^{+3}/Fe} = +0.77\ V$ ، إحسب:

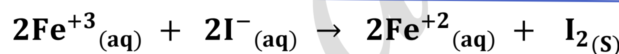
أ -جهد الخلية القياسي . ب -طاقة كبس الحرة القياسية . ج -ثابت الاتزأنّ ؟

الحل /



$$2I^- \rightarrow I_2 + 2e^- \qquad E^\circ_{anode} = -0.53\ V$$

$$2Fe^{+3} + 2e^- \rightarrow 2Fe^{+2} \qquad E^\circ_{cathode} = +0.77\ V$$



$$2Fe^{+3}{}_{(aq)} + 2I^-{}_{(aq)} \rightarrow 2Fe^{+2}{}_{(aq)} + I_{2(S)}$$

$$E^\circ_{cell} = E^\circ_{anode} + E^\circ_{cathode}$$

$$E^\circ_{cell} = (-0.53V) + (+0.77) \quad \gg \quad E^\circ_{cell} = +0.24\ V$$

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ_{cell}$$

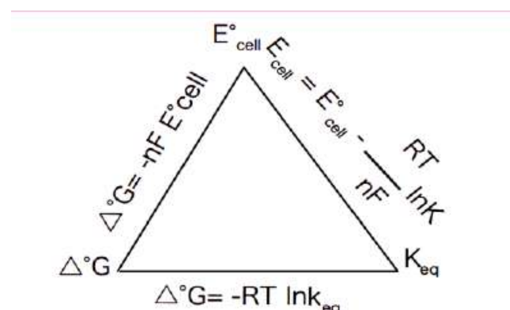
$$\Delta G^\circ = -2\ mol \times 96500\ C/mol \times (+0.24)\ V \quad \ggg \quad \Delta G^\circ = -46320\ j/mol$$

$$E^\circ_{cell} = \frac{0.026}{n} \ln K_{eq}$$

$$+0.24\ V = \frac{0.026}{2} \ln K_{eq} \quad \rightarrow \quad K_{eq} = 1 \times 10^8$$

سؤال (4-4): اكتب العلاقة التي تربط ΔG° مع K_{eq} مع E°_{cell} وعرف الرموز التي تحتويها جميعها ؟

الحل /



سؤال (4-5) : عند الظروف القياسية ، هل التفاعل سيجري تلقائياً في محلول مائي يحتوي على أيونات Fe^{+3} , Fe^{+2} , Ce^{+3} , Ce^{+4} ، ثم إحسب K_{eq} و ΔG° لذلك التفاعل .إذا علمت أنّ جهود الاختزال القياسية :
$E^{\circ}_{Fe^{+3}/Fe^{+2}} = +0.77\ V$ و $E^{\circ}_{Ce^{+4}/Ce^{+3}} = +1.61\ V$ ؟ $\ln 32.3 = 1.1 \times 10^{14}$

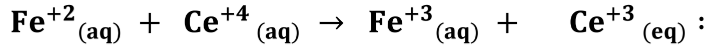
الحل /



$$Fe^{+2} \rightarrow Fe^{+3} + e^{-} \qquad E^{\circ}_{anode} = -0.77\ V$$



$$Ce^{+4} + e^{-} \rightarrow Ce^{+3} \qquad E^{\circ}_{cathode} = +1.61\ V$$



$$Fe^{+2}{}_{(aq)} + Ce^{+4}{}_{(aq)} \rightarrow Fe^{+3}{}_{(aq)} + Ce^{+3}{}_{(eq)} :$$

$$E^{\circ}_{cell} = E^{\circ}_{anode} + E^{\circ}_{cathode}$$

$$E^{\circ}_{cell} = (-0.77\ V) + (+1.61) \quad \gg \quad E^{\circ}_{cell} = +0.84\ V$$

$$\Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ}_{cell}$$

$$\Delta G^{\circ} = 1\ mol \times 96500\ C/mol \times (+0.84)\ V \quad \ggg \quad \Delta G^{\circ} = -81060\ j/mol$$

$$E^{\circ}_{cell} = \frac{0.026}{n} \ln K_{eq}$$

$$+0.84\ V = \frac{0.026}{1} \ln K_{eq} \quad \rightarrow \quad K_{eq} = 1.1 \times 10^{14}$$

سؤال (4-20): لماذا يجب ان يكون جهد الخليه موجباً ؟

الحل / نعلم ان التغيير في طاقة كبس ΔG° أو ΔG يكون ذو قيمة سالبه اذا كان التفاعل يحصل بصورة تلقائيه وترتبط $E^{\circ}cell$ و $Ecell$ مع ΔG° و ΔG على التوالي بالعلاقات الآتية : $\Delta G^{\circ} = -nF\ E^{\circ}cell$ و $\Delta G = -nF\ Ecell$ لذلك يجب أنّ تكون قيم $E^{\circ}cell$ أو $Ecell$ ذات قيمة موجبة لتكون ΔG° و ΔG سالبة .

سؤال (4-37): احسب ثابت الاتزان للتفاعل الاتي : $Sn_{(S)} + Pb^{+2}{}_{(aq)} \rightarrow Sn^{+2}{}_{(aq)} + Pb_{(S)}$ علما ان جهود الاختزال القياسيه : $E^{\circ}_{Sn^{+2}/Sn} = -0.14\ V$ و $E^{\circ}_{Pb^{+2}/Pb} = -0.13\ V$ ؟

الحل /



$$Sn \rightarrow Sn^{+2} + 2e^{-} \qquad E^{\circ}_{anode} = +0.14\ V$$



$$Pb^{+2} + 2e^{-} \rightarrow Pb \qquad E^{\circ}_{cathode} = -0.13\ V$$



$$Sn_{(S)} + Pb^{+2}{}_{(aq)} \rightarrow Sn^{+2}{}_{(aq)} + Pb_{(S)}$$

$$E^{\circ}_{cell} = E^{\circ}_{anode} + E^{\circ}_{cathode}$$

$$E^{\circ}_{cell} = (+0.14) + (-0.13) \quad \gg \quad E^{\circ}_{cell} = +0.01\ V$$

$$E^{\circ}_{cell} = \frac{0.026}{n} \ln K_{eq} \quad \gg \quad +0.01\ V = \frac{0.026}{2} \ln K_{eq} \quad \gg \quad K_{eq} = 2.16$$

اعتماد جهد الخلية على التركيز (معادلة نيرنست) :

قد نحتاج في احيان كثيره الى التعامل مع خلايا كهربائيه ذات تراكيز تختلف عن (1M) لذلك تم ايجاد علاقه تربط جهد الخليه غير القياسي مع تراكيز مكونات الخليه سميت بمعادلة نيرنست :

$$E_{cell} = E^{\circ}_{cell} - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

حاصل القسمه $(Q) = \frac{[\text{تراكيز الايونات الناتجة}]^{\alpha}}{[\text{تراكيز الايونات المتفاعلة}]^{\alpha}}$ ، α : عدد مولات الايونات حسب معادلة التفاعل الموزونه .

وعند درجة 25 ℃ يمكن تبسيط المعادله بالتعويض عن (R =8.314) و (T =298 K) و (F = 96500) نحصل على :

$$E_{cell} = E^{\circ}_{cell} - \frac{0.026}{n} \ln Q$$

مثلاً يمكن كتابة معادلة نيرنست للخليه التاليه التي جهدها القياسي يساوي +0.25 V : $Ni + 2H^+ \rightarrow Ni^{+2} + H_2$

عند 25 ℃ كالاتي : $E_{cell} = (+0.25) - \frac{0.026}{2} \ln \frac{[Ni^{+2}]}{[H^+]^2}$

ملاحظات :

1) تراكيز المواد الصلبه والسائله تساوي واحد لذلك لاتكتب في حاصل التفاعل Q
2) عند ربط قطبين مختلفين بالتركيز وكلاهما لنفس العنصر نعتبر القطب الاقل تركيز هو الانود والاعلى تركيز هو الكاثود
3) لايعتمد جهد الخليه الغير قياسي في تحديد تلقائية التفاعل ويقتصر ذلك على جهد الخليه القياسي
4) لحساب جهد قطب معين عند اي تركيز نطبق معادلة نيرنست على معادلة اختزاله حصراً

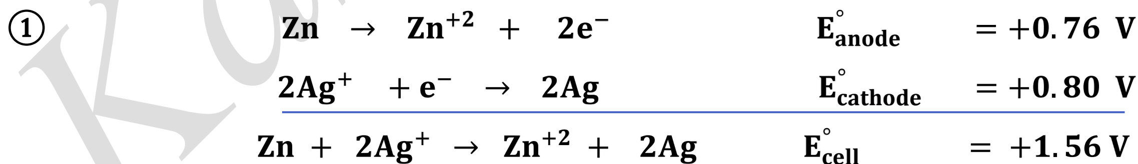
سؤال (4-40): اذا علمت ان جهود الاختزال القياسيه : $E^{\circ}_{Zn^+/Zn} = -0.76\ V$ و $E^{\circ}_{Ag^+/Ag} = +0.80\ V$ اجب عمايأتي :

① ماذا تتوقع اذا عملت خليه فولتائيه تحتوي على لوحي من الخارصين والفضه في محاليل من الكتروليتاتهم تركيز كل منها 1M أي من اللوحين تقل كتلته وأي منه سوف تزداد ولماذا ؟

② ماقيمة الطاقه الحره لخليه فولتائيه متكونه من قطب الخارصين القياسي وقطب الفضه في محلول من ايونات الفضه تركيزه 0.1 M ؟

الحل /

①



$$Zn \rightarrow Zn^{+2} + 2e^- \qquad E^{\circ}_{anode} = +0.76\ V$$
$$2Ag^+ + e^- \rightarrow 2Ag \qquad E^{\circ}_{cathode} = +0.80\ V$$
$$Zn + 2Ag^+ \rightarrow Zn^{+2} + 2Ag \qquad E^{\circ}_{cell} = +1.56\ V$$

بما ان جهد الخليه موجب فالتفاعل تلقائي كما هو مكتوب اي ان الزنك يتأكسد (يذوب) تقل كتلته والفضه يختزل (يترسب) تزداد كتلته

②

$$E_{cell} = E^{\circ}_{cell} - \frac{0.026}{n} \ln \frac{[Zn^{+2}]}{[Ag^+]^2}$$

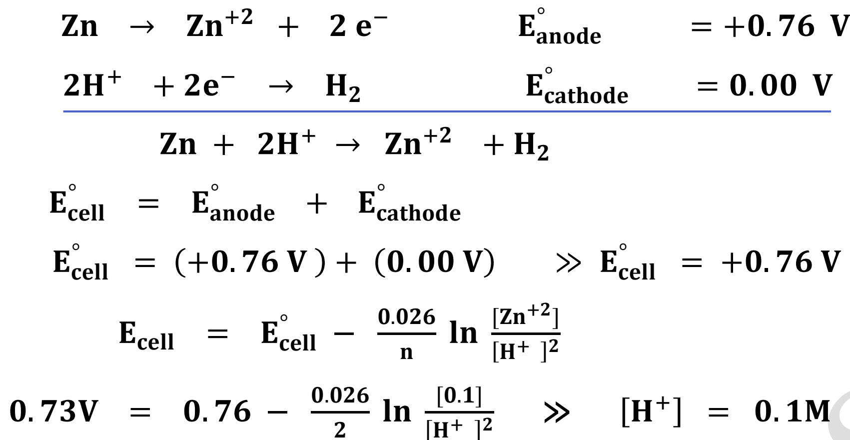
$$E_{cell} = (+1.56\ V) - \frac{0.026}{2} \ln \frac{1}{[0.1]^2} \gg E_{cell} = +1.5\ V$$

$$\Delta G = -nFE_{cell}$$

$$\Delta G = -2 \times 96500 \left(\frac{C}{mol}\right) \times +1.5\ V \rightarrow \Delta G = -289500\ j/mol$$

تمرين (4-11) : باستخدام الخلية الكلفانية الموضحة في الشكل ادناه في تجربة وجد أنّ E_{cell} للخلية تساوي 0.73 V عند 25 °C افترض أنّ $[Zn]^{+2} = 0.1\ M$ وضغط غاز الهيدروجين = 1 atm إحسب التركيز المولاري لايونات H^+ إذا علمت أنّ $E^\circ_{Zn^{+2}/Zn} = -0.76\ V$ ؟ $\ln 10 = 2.3$

الحل /



$$Zn \rightarrow Zn^{+2} + 2e^- \qquad E^\circ_{anode} = +0.76\ V$$

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \qquad E^\circ_{cathode} = 0.00\ V$$

$$Zn + 2H^+ \rightarrow Zn^{+2} + H_2$$

$$E^\circ_{cell} = E^\circ_{anode} + E^\circ_{cathode}$$

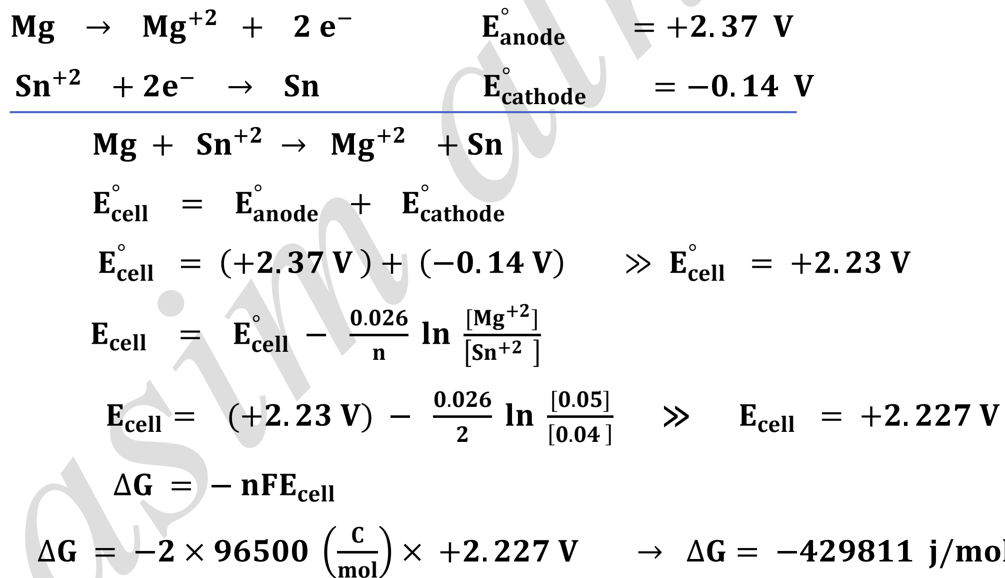
$$E^\circ_{cell} = (+0.76\ V) + (0.00\ V) \gg E^\circ_{cell} = +0.76\ V$$

$$E_{cell} = E^\circ_{cell} - \frac{0.026}{n} \ln \frac{[Zn^{+2}]}{[H^+]^2}$$

$$0.73V = 0.76 - \frac{0.026}{2} \ln \frac{[0.1]}{[H^+]^2} \gg [H^+] = 0.1M$$

تمرين (4-12) : احسب E°_{cell} , E_{cell} , ΔG للخلية الآتية: $Mg\ |\ Mg^{+2}\ (0.05\ M)\ ||Sn^{+2}\ (0.04\ M)\ |\ Sn$

اذاعلمت ان جهود الاختزال القياسيه للقصدير = -0.14 V وللمغنيسيوم = -2.37 V ؟



$$Mg \rightarrow Mg^{+2} + 2e^- \qquad E^\circ_{anode} = +2.37\ V$$

$$Sn^{+2} + 2e^- \rightarrow Sn \qquad E^\circ_{cathode} = -0.14\ V$$

$$Mg + Sn^{+2} \rightarrow Mg^{+2} + Sn$$

$$E^\circ_{cell} = E^\circ_{anode} + E^\circ_{cathode}$$

$$E^\circ_{cell} = (+2.37\ V) + (-0.14\ V) \gg E^\circ_{cell} = +2.23\ V$$

$$E_{cell} = E^\circ_{cell} - \frac{0.026}{n} \ln \frac{[Mg^{+2}]}{[Sn^{+2}]}$$

$$E_{cell} = (+2.23\ V) - \frac{0.026}{2} \ln \frac{[0.05]}{[0.04]} \gg E_{cell} = +2.227\ V$$

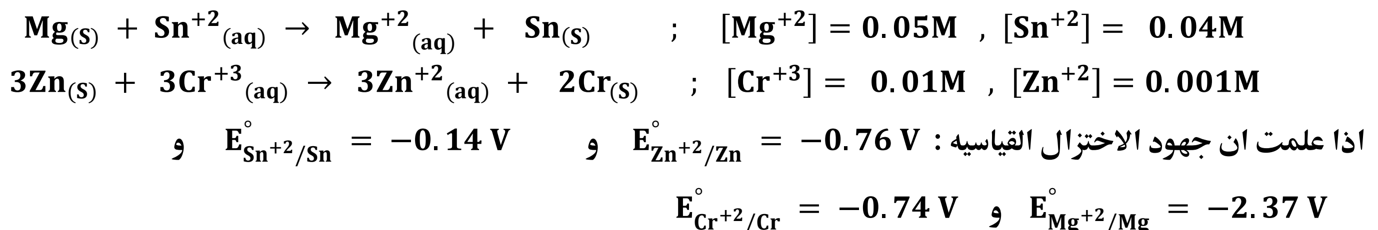
$$\Delta G = -nFE_{cell}$$

$$\Delta G = -2 \times 96500 \left(\frac{C}{mol}\right) \times +2.227\ V \rightarrow \Delta G = -429811\ j/mol$$

سؤال (4-6): اكتب معادلة نيرنست وعرف جميع الرموز التي تحتويها ؟

الحل / راجع الملزمة

سؤال (4-7): إحسب E°_{cell} , E_{cell} , ΔG لتفاعلات الخلايا الآتية :



$$Mg_{(S)} + Sn^{+2}_{(aq)} \rightarrow Mg^{+2}_{(aq)} + Sn_{(S)} \quad ; \quad [Mg^{+2}] = 0.05M\ ,\ [Sn^{+2}] = 0.04M$$

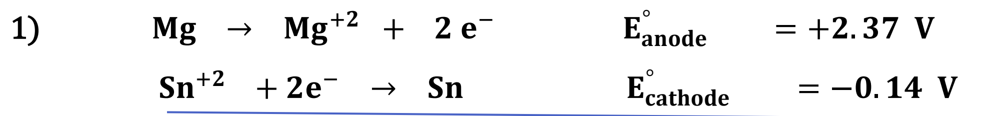
$$3Zn_{(S)} + 3Cr^{+3}_{(aq)} \rightarrow 3Zn^{+2}_{(aq)} + 2Cr_{(S)} \quad ; \quad [Cr^{+3}] = 0.01M\ ,\ [Zn^{+2}] = 0.001M$$

اذا علمت ان جهود الاختزال القياسية : $E^\circ_{Zn^{+2}/Zn} = -0.76\ V$ و $E^\circ_{Sn^{+2}/Sn} = -0.14\ V$ و

$E^\circ_{Mg^{+2}/Mg} = -2.37\ V$ و $E^\circ_{Cr^{+2}/Cr} = -0.74\ V$

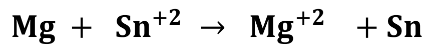
الحل /

1)



$$Mg \rightarrow Mg^{+2} + 2e^- \qquad E^\circ_{anode} = +2.37\ V$$

$$Sn^{+2} + 2e^- \rightarrow Sn \qquad E^\circ_{cathode} = -0.14\ V$$



$$Mg + Sn^{+2} \rightarrow Mg^{+2} + Sn$$

$$E^\circ_{cell} = E^\circ_{anode} + E^\circ_{cathode}$$

$$E^\circ_{cell} = (+2.37\ V) + (-0.14\ V) \quad \gg \quad E^\circ_{cell} = +2.23\ V$$

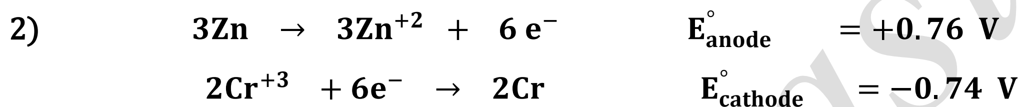
$$E_{cell} = E^\circ_{cell} - \frac{0.026}{n} \ln \frac{[Mg^{+2}]}{[Sn^{+2}]}$$

$$E_{cell} = (+2.23\ V) - \frac{0.026}{2} \ln \frac{[0.05]}{[0.04]} \quad \gg \quad E_{cell} = +2.227\ V$$

$$\Delta G = -nFE_{cell}$$

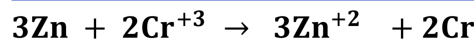
$$\Delta G = -2 \times 96500 \left(\frac{C}{mol}\right) \times +2.227\ V \quad \rightarrow \quad \Delta G = -429811\ j/mol$$

2)



$$3Zn \rightarrow 3Zn^{+2} + 6e^- \qquad E^\circ_{anode} = +0.76\ V$$

$$2Cr^{+3} + 6e^- \rightarrow 2Cr \qquad E^\circ_{cathode} = -0.74\ V$$



$$3Zn + 2Cr^{+3} \rightarrow 3Zn^{+2} + 2Cr$$

$$E^\circ_{cell} = E^\circ_{anode} + E^\circ_{cathode}$$

$$E^\circ_{cell} = (+0.76\ V) + (-0.74\ V) \quad \gg \quad E^\circ_{cell} = +0.02\ V$$

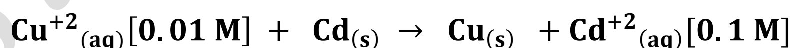
$$E_{cell} = E^\circ_{cell} - \frac{0.026}{n} \ln \frac{[Zn^{+2}]^3}{[Cr^{+3}]^2}$$

$$E_{cell} = (+2.23\ V) - \frac{0.026}{6} \ln \frac{[0.05]}{[0.04]} \quad \gg \quad E_{cell} = +0.07\ V$$

$$\Delta G = -nFE_{cell}$$

$$\Delta G = -6 \times 96500 \left(\frac{C}{mol}\right) \times +0.07\ V \quad \rightarrow \quad \Delta G = -40530\ j/mol$$

سؤال (4-24): خلية كلفأنّية تفاعلها العام في درجة 25 ℃ :



$$Cu^{+2}_{(aq)}[0.01\ M] + Cd_{(s)} \rightarrow Cu_{(s)} + Cd^{+2}_{(aq)}[0.1\ M]$$

وجهدها القياسي يساوي = +0.74 V إحسب التغيير في الطاقة الحرة ؟

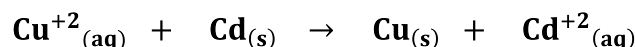
الحل /



$$Cd \rightarrow Cd^{+2} + 2e^- \qquad E^\circ_{anode} = ?\ V$$



$$Cu^{+2} + 2e^- \rightarrow Cu \qquad E^\circ_{cathode} = ?\ V$$



$$Cu^{+2}_{(aq)} + Cd_{(s)} \rightarrow Cu_{(s)} + Cd^{+2}_{(aq)}$$

$$E_{cell} = E^\circ_{cell} - \frac{0.026}{n} \ln \frac{[Cd^{+2}]}{[Cu^{+2}]}$$

$$E_{cell} = (+0.74\ V) - \frac{0.026}{2} \ln \frac{[0.1]}{[0.01]} \quad \gg \quad E_{cell} = +0.71\ V$$

$$\Delta G = -nFE_{cell}$$

$$\Delta G = -2 \times 96500 \left(\frac{C}{mol}\right) \times +0.71\ V \quad \rightarrow \quad \Delta G = -137030\ j/mol$$

سؤال (4-25): إحسب التغيير في الطاقة الحرة لتفاعل الخلية الآتي : $Mg \mid Mg^{+2}\ (1\ M) \parallel Br^{-1}\ (0.1\ M) \mid Br_2\ (1\ atm) \mid Pt$

في درجة 25 °C إذا علمت أنّ جهود الاختزال القياسية للمغنيسيوم = -2.37 V ، وللبروم = +1.07 V ؟

الحل /



$$Mg \rightarrow Mg^{+2} + 2e^- \qquad E^\circ_{anode} = +2.3\ V$$



$$Br_2 + 2e^- \rightarrow 2Br^- \qquad E^\circ_{cathode} = +1.07\ V$$



$$Mg_{(s)} + Br_{2(g)} \rightarrow Mg^{+2}{}_{(aq)} + 2Br^-{}_{(aq)}$$

$$E^\circ_{cell} = E^\circ_{anode} + E^\circ_{cathode}$$

$$E^\circ_{cell} = (+2.3\ V) + (+1.07\ V) \gg E^\circ_{cell} = +3.44$$

$$E_{cell} = E^\circ_{cell} - \frac{0.026}{n} \ln \frac{[Mg^{+2}][Br^-]^2}{1} \gg E_{cell} = (+3.44\ V) - \frac{0.026}{2} \ln \frac{[1][0.1]^2}{1}$$

$$E_{cell} = +3.50\ V \Rightarrow \Delta G = -nFE_{cell}$$

$$\Delta G = -2 \times 96500 \left(\frac{C}{mol}\right) \times +3.50\ V \rightarrow \Delta G = -675500\ j/mol$$

سؤال (4-26): ما مقدار التغيير في الطاقة الحرة للخلية الآتية في درجة 25 °C علما أنّ : $K_{eq} = 2.3\times10^4$ وان التفاعل العام لتلك الخلية:



$$2H^+{}_{(aq)}[1\ M] + Pb_{(s)} \rightarrow H_{2(g)} + Pb^{+2}{}_{(aq)}[0.01\ M]$$

الحل /



$$Pb \rightarrow Pb^{+2} + 2e^- \qquad E^\circ_{anode} = ?\ V$$



$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \qquad E^\circ_{cathode} = ?\ V$$



$$2H^+{}_{(aq)} + Pb_{(s)} \rightarrow H_{2(g)} + Pb^{+2}{}_{(aq)}$$

$$E^\circ_{cell} = \frac{0.026}{n} \ln K_{eq} \gg E^\circ_{cell} = \frac{0.026}{2} \ln 2.3 \times 10^4 \gg E^\circ_{cell} = 0.13\ V$$

$$E_{cell} = E^\circ_{cell} - \frac{0.026}{n} \ln \frac{[Pb^{+2}]}{[H^+]^2} \gg E_{cell} = 0.13 - \frac{0.026}{2} \ln \frac{[0.01]}{[1]^2} \gg E_{cell} = 0.189\ V$$

$$\Delta G = -nFE_{cell} \gg \Delta G = -2 \times 96500 \left(\frac{C}{mol}\right) \times +0.189\ V \gg \Delta G = -36515\ j/mol$$

سؤال (4-8) : إحسب جهد الخليه القياسي لخلية المكونة من نصفي التفاعل Zn/Zn^{+2} و SHE وكم سيكون جهد الخلية E_{cell} إذا كان : $[H^+] = 1.8\ M$, $P_{H_2} = 1\ atm$, $[Zn^{+2}] = 0.45\ M$ إذا علمت أنّ جهد الاختزال القياسي $E^\circ_{Zn^{+2}/Zn} = -0.76\ V$ ؟

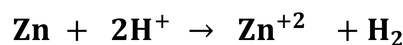
الحل /



$$Zn \rightarrow Zn^{+2} + 2e^- \qquad E^\circ_{anode} = +0.76\ V$$



$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \qquad E^\circ_{cathode} = 0.00\ V$$



$$Zn + 2H^+ \rightarrow Zn^{+2} + H_2$$

$$E^\circ_{cell} = E^\circ_{anode} + E^\circ_{cathode}$$

$$E^\circ_{cell} = (+0.76\ V) + (0.00) \gg E^\circ_{cell} = +0.76\ V$$

$$E_{cell} = E^{\circ}_{cell} - \frac{0.026}{n} \ln \frac{[Zn^{+2}]}{[H^{+}]^2}$$

$$E_{cell} = (+0.76\ V) - \frac{0.026}{2} \ln \frac{[0.45]}{[1.8]^2} \gg E_{cell} = +0.79\ V$$

سؤال (4-14): احسب جهد قطب غاز H_2 في $25\ ^{\circ}C$ وضغط $1\ atm$ اذا علمت ان PH محلوله الالكتروليتي = 1 ؟

الحل /

ملاحظه : لحساب جهد قطب معين عند اي تركيز نطبق معادلة نيرنست على معادلة اختزاله حصراً .



$$2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_2 \qquad PH = 1 \gg [H^{+}] = 0.1$$

$$E_{cell} = E^{\circ}_{cell} - \frac{0.026}{n} \ln \frac{1}{[H^{+}]^2} \gg E_{cell} = 0.00 - \frac{0.026}{2} \ln \frac{1}{[0.1]^2} \gg E_{cell} = -0.059\ V$$

سؤال (4-21): إحسب تركيز ايونات الخارصين في محلول قطب الخارصين إذا كأنّ جهد اختزال الخارصين غير القياسي يساوي -0.82 V وجهد اختزاله القياسي $E^{\circ}_{Zn^{+2}/Zn} = -0.76\ V$ ؟

الحل /

في هذه الحاله نتعامل مع القطب كما لو كان خليه ونطبق معادلة نيرنست على جهد اختزاله حصراً :



$$Zn^{+2} + 2e^{-} \rightarrow Zn \qquad E^{\circ}_{Zn^{+2}/Zn} = -0.76\ V$$

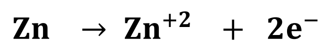
$$E_{Zn^{+2}/Zn} = E^{\circ}_{Zn^{+2}/Zn} - \frac{0.026}{n} \ln \frac{1}{[Zn^{+2}]}$$

$$-0.82 = -0.76 - \frac{0.026}{2} \ln \frac{1}{(0.1)} \Rightarrow [Zn^{+2}] = 0.01\ M$$

سؤال (4-22): إحسب جهد خلية دانيال إذا علمت أنّ تركيز كبريتات الخارصين 0.1 M وتركيز كبريتات النحاس 0.01 M في درجة 25°C وأنّ الجهد القياسي للخلية يساوي 1.10 V ؟

الحل /

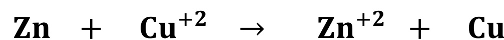
نكتب تفاعل نصفي خلية دانيال حيث ان قطب الخارصين آنود(تأكسد)والنحاس كاثود(أختزال):



$$Zn \rightarrow Zn^{+2} + 2e^{-}$$



$$Cu^{+2} + 2e^{-} \rightarrow Cu$$



$$Zn + Cu^{+2} \rightarrow Zn^{+2} + Cu$$

$$E_{cell} = E^{\circ}_{cell} - \frac{0.026}{n} \ln \frac{[Zn^{+2}]}{[Cu^{+2}]}$$

$$E_{cell} = 1.10\ V - \frac{0.026}{2} \ln \frac{[0.1]}{[0.01]} \Rightarrow E_{cell} = +1.07\ V$$

سؤال (4-27): خلية فولتائية في درجة 25 ℃ تفاعلها العام : $Sn^{+2}_{(aq)} + Ni_{(s)} \rightarrow Sn_{(s)} + Ni^{+2}_{(aq)}$

إذا علمت أنّ جهد الخلية غير القياسي يساوي +0.17 V إحسب تركيز ايونات النيكل علما ان قطب القصدير في ظروفه القياسيه ، وجهود الاختزال القياسيه : $E^{\circ}_{Sn^{+2}/Sn} = -0.14\ V$ و $E^{\circ}_{Ni^{+2}/Ni} = -0.25\ V$ ؟ استفد : ln 0.01 = -4.6

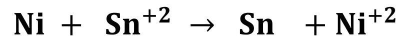
الحل /



$$Ni \rightarrow Ni^{+2} + 2e^{-} \qquad E^{\circ}_{anode} = +0.25\ V$$



$$Sn^{+2} + 2e^{-} \rightarrow Sn \qquad E^{\circ}_{cathode} = -0.14\ V$$



$$Ni + Sn^{+2} \rightarrow Sn + Ni^{+2}$$

$$E^{\circ}_{cell} = E^{\circ}_{anode} + E^{\circ}_{cathode}$$

$$E^{\circ}_{cell} = (+0.25\ V) + (-0.14) \gg E^{\circ}_{cell} = +0.11\ V$$

$$E_{cell} = E^{\circ}_{cell} - \frac{0.026}{n} \ln \frac{[Ni^{+2}]}{[Sn^{+2}]}$$

$$+0.17 = (+0.11\ V) - \frac{0.026}{2} \ln \frac{[Ni^{+2}]}{[1]}$$

$$-4.6 = \ln [Ni^{+2}] \quad \equiv \quad \ln 0.01 = -4.6 \quad \gg \quad [Ni^{+2}] = 0.01\ M$$

سؤال (4-29): خلية كلفانّية في درجة 25 ℃ احد قطبيها هو الهيدروجين وبضغط 1 atm من غاز الهيدروجين والاخر قطب النيكل تركيز ايوناته فيه 0.01 M إحسب الاس الهيدروجيني PH لمحلول قطب الهيدروجين إذا علمت أنّ مقدار الطاقة الحرة(غير القياسيه) لتفاعل الخلية – 48.25 kJ/mol وأنّ جهد اختزال قطب النيكل القياسي = -0.25 V ؟

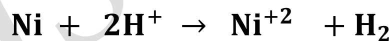
الحل /



$$Ni \rightarrow Ni^{+2} + 2e^{-} \qquad E^{\circ}_{anode} = +0.25\ V$$



$$2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_2 \qquad E^{\circ}_{cathode} = 0.00\ V$$



$$Ni + 2H^{+} \rightarrow Ni^{+2} + H_2$$

$$E^{\circ}_{cell} = E^{\circ}_{anode} + E^{\circ}_{cathode}$$

$$E^{\circ}_{cell} = (+0.25\ V) + (0.00) \gg E^{\circ}_{cell} = +0.25\ V$$

نحول وحدة Kj الى j : -48.25 kJ/mol × 1000 ⇨ -49250 j/mol

$$\Delta G = -nFE_{cell} \gg -48250 = -2 \times 96500 \times E_{cell} \Rightarrow E_{cell} = +0.25\ V$$

$$E_{cell} = E^{\circ}_{cell} - \frac{0.026}{n} \ln \frac{[Ni^{+2}]}{[H^{+}]}$$

$$+0.25 = +0.25 - \frac{0.026}{2} \ln \frac{[0.01]}{[H^{+}]^2} \Rightarrow [H^{+}] = 0.1\ M$$

$$PH = -\log [H^{+}] \Rightarrow PH = -\log (0.1) \Rightarrow PH = 1$$

سؤال (4-30) : إذاعلمت أنّ جهد الخلية الآتية: $Sn \mid Sn^{+2}\ (?\ M) \parallel Ag^{+}\ (1\ M) \mid Ag$ عند درجة $25\ ^{\circ}C$ يساوي $0.9992\ V$ جد تركيز ايونات القصدير في محلول القطب علما أنّ قطب الفضة في ظروفه القياسية وجهود الاختزال القياسية :

$E^{\circ}_{Ag^{+}/Ag} = +0.80\ V$ ، $E^{\circ}_{Sn^{+2}/Sn} = -0.14\ V$ ؟

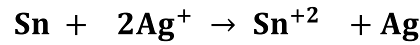
الحل /



$$Sn \rightarrow Sn^{+2} + 2e^{-} \qquad E^{\circ}_{anode} = +0.14\ V$$



$$2Ag^{+} + 2e^{-} \rightarrow Ag \qquad E^{\circ}_{cathode} = +0.80\ V$$



$$Sn + 2Ag^{+} \rightarrow Sn^{+2} + Ag$$

$$E^{\circ}_{cell} = E^{\circ}_{anode} + E^{\circ}_{cathode}$$

$$E^{\circ}_{cell} = (+0.14\ V) + (+0.80) \gg E^{\circ}_{cell} = +0.94\ V$$

$$E_{cell} = E^{\circ}_{cell} - \frac{0.026}{n} \ln \frac{[Sn^{+2}]}{[Ag^{+}]^{2}}$$

$$+0.9992 = (+0.94\ V) - \frac{0.026}{2} \ln \frac{[Sn^{+2}]}{[1]^{2}} \gg [Sn^{+2}] = 0.01\ M$$

سؤال (4-39): خفف محلول قطب الكاثود لخلية دانيال القياسي بالماء المقطر فأنخفض جهد الخليه بمقدار $0.0592\ V$ عن جهده القياسي ، احسب تركيز ايونات القطب حينئذ ؟ (استفد : $\ln 100 = 4.6$)

الحل /

قطب الكاثود لخلية دانيال القياسي هو قطب النحاس : $Cu \leftarrow Cu^{+2} + 2e^{-}$ ، نفترض جهده القياسي α

$$E_{cell} = E^{\circ}_{cell} - \frac{0.026}{n} \ln \frac{1}{[Cu^{+2}]} \gg \alpha - 0.0592 = \alpha - \frac{0.026}{2} \ln \frac{1}{[Cu^{+2}]}$$

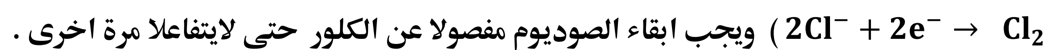
$$\Rightarrow [Cu^{+2}] = 0.01\ M$$

الخلايا الالكتروليتيه :

احد انواع الخلايا الكهروكيميائيه من النوع المستهلك للتيار حيث تتحول فيها الطاقة الكهربائيه الى طاقه كيميائيه وتجري تفاعلاتها بشكل غير تلقائي ولها تطبيقات مهمه في الصناعه منها :

خلايا التحليل الكهربائي : هي الخلايا التي يحدث فيها تفاعل كيميائي نتيجة امرار تيار كهربائي في محاليلها حيث يحدث تفاعل اكسده عند الانود للايونات السالبه وتفاعل اختزال عند الكاثود للايونات الموجبه فتتحرر او تترسب نتيجة لذلك المواد عند الاقطاب المخالفه لها في الشحنه باعداد متساويه من المكافئات الغراميه .

خلية التحليل الكهربائي لمنصهر كلوريد الصوديوم : تتكون من قطبين من البلاتين او الكربون مغمورين في منصهر كلوريد الصوديوم مربوطين الى مصدر تياركهربائي خارجي وعند بدء عملية التحليل الكهربائي يحدث اختزال لايونات الصوديوم الموجبه مكونا فلز الصوديوم عند الكاثود $(Na^{+} + e^{+} \rightarrow Na)$ وعند الانود تحدث عملية اكسده لايونات الكلور السالبه مكونا غاز الكلور ($2Cl^{-} + 2e^{-} \rightarrow Cl_2$) ويجب ابقاء الصوديوم مفصولا عن الكلور حتى لايتفاعلا مرة اخرى .



خلايا الطلاء الكهربائي : تستخدم لطلاء فلز معين بطبقه من فلز اخر لحمايته من التاكل والصدأ ولاضفاء جماليه عليه ، وتتكون من قطبين الانود ويمثله الفلز النقي المراد الطلاء به والكاثود ويمثله السطح المراد طلاءه . وكلاهما مغموران في املاح الفلز النقي المراد الطلاء به ، وتعتمد جودة الطلاء على : كون شدة التيار المستعمل ضعيف وان يكون تركيز ايونات الفلز المراد الطلاء به قليل

قانونا فاراداي :

قانون فاراداي الأول : تتناسب كتلة أي مادة تترسب على الكاثود او تذوب من الانود او تتحرر كغازات عند هذه الاقطاب مع كمية الكهربائية التي تمر خلال الخلية الكهربائية .

قانون فاراداي الثاني: تتناسب كتلة أي مادة تترسب على الكاثود او تذوب من الانود او تتحرر كغازات عند هذه الاقطاب باستخدام نفس الكمية من الكهربائية مع الكتل المكافئة للمواد المختلفة .

ملاحظات :

1) لغرض استعمال العلاقات المطلوبة في القياسات الكهربائية من الضروري معرفة الوحدات المستعملة : التيار الكهربائي (I) ووحدته الامبير A ، الشحنة الكهربائية (Q) ووحدتها الكولوم C ، عدد مولات الالكترونات (n) ووحداتها $mol.e^-$ ، ثابت فاراداي (F) $96500\ C / mole$ وأن الفاراداي الواحد يعادل شحنة مول واحد من الالكترونات . أي يعادل شحنة مقدارها 6.023×10^{23} الكترون ، فرق الجهد (V) ووحداته الفولت ويعرف بانه : فرق الجهد اللازم لكي يسبب انتقال تيار مقداره أمبير واحد خلال وسيط ناقل مقاومته اوم واحد.

2) عند الكاثود تختزل ايونات الفلز (تترسب) وتتحرر الغازات التي تحمل ايوناتها شحنه موجبه في المحلول مثل H_2

3) عند الانود تتأكسد ذرات الفلز (تذوب) في المحلول وتتحرر الغازات التي تحمل ايوناتها شحنة سالبه مثل Cl_2 ، O_2

يمكن حساب الشحنه الكهربائيه بطريقتين حسب الوحده المستعمله :

بالكولوم (C) $Q = I(A) \times t(s)$

بالمول.الكترون $(mol.e)$ $Q = \frac{I \times t}{F}$

ولربط عدد المولات (كمية الماده المترسبه على الكاثود أو الذائبه من الانود أو المتحررة كغازات) مع كمية الشحنه الكهربائيه الماره فاننا نستخدم العلاقات التاليه :

$Q = n \times e^-$ أو $n_x = \frac{Q}{e^-}$ أو $n_x(mol) = Q(mol.e^-) \times \frac{1\,(mol)}{e^-(mol.e^-)}$

e^- : عدد مولات الالكترونات المفقوده أو المكتسبه حسب معادلة تفاعل نصف الخليه الموزونة

n_x : عدد المولات العمليه (الحقيقيه) للماده المترسبه أو الذائبه المتحرره كغازات ويمكن ايجادها ايضاً حسب العلاقات :

$n = \frac{V}{22.4}$ ، $n = \frac{PV}{RT}$ ، $n = M\,V$ ، $n = \frac{m}{M}$

كما يمكن حساب عدد الذرات أو الجزيئات المترسبه أو الذائبة أو عدد الالكترونات الماره في الخليه حسب العلاقات :

$N_{Atoms} = n_x \times N_A$ ، $N_{Molecules} = n_x \times N_A$ ، $N_{Electrons} = Q \times N_A$

N_A = عدد افوكادرو (6.023×10^{23})

تمرين (4-13) : ما شدة التيار الذي يجب امراره في محلول كلوريد الذهب $AuCl_3$ لمدة 200s ليرسب 3g من الذهب عند الكاثود ، الكتله الذريه للذهب 197 g/mol ؟

الحل /



$$n = \frac{m}{M} \rightarrow n = \frac{3}{197} \rightarrow n = 0.015 \ mol$$

$$Q = n_x \times e^- \gg Q = 0.015 \times 3 \rightarrow Q = 0.045 \ mol.e^-$$

$$Q = \frac{I \times t}{F} \gg 0.045 = \frac{I \times 200}{96500} \rightarrow I = 21.7 \ A$$

تمرين (4-14) : محلول من كبريتات النحاس $CuSO_4$ تركيزه 0.2M وحجمه 600 mL امرر فيه تيار كهربائي شدته 96.5 A إحسب الزمن اللازم لكي يتبقى 0.03 mol من ايون النحاس ؟

الحل /

$$600 \ mL \div 1000 \rightarrow 0.6 \ L$$

نجد عدد المولات الكلية للمحلول قبل امرار التيار :

$$M = \frac{n}{V} \rightarrow n = M \times V \rightarrow n = 0.2 \times 0.6 \gg n = 0.12 \ mol$$

نجد عدد مولات النحاس المترسبة :

$$0.12 \ mol - 0.03 \ mol = 0.09 \ mol$$



$$Q = n_x \times e^- \gg Q = 0.09 \times 2 \gg Q = 0.18 \ mol$$

$$Q = \frac{I \times t}{F} \gg 0.18 = \frac{96.5 \times t}{96500} \gg t = 180 \ s$$

سؤال (4-10): احد التفاعلات النصفية للتحليل الكهربائي للماء هو : $2H_2O_{(l)} \rightarrow O_{2(g)} + 4H^+_{(aq)} + 4e^-$ فإذا تم جمع 0.08 L من O_2 عند 25 °C وضغط 755 mm.Hg فأحسب عدد مولات الالكترونات التي يجب تمريرها في المحلول ؟ (معلومة : 1atm = 760 mm.Hg)

الحل /

نحول الضغط من mm.Hg إلى atm : 755 ÷ 760 = 0.99 atm

$$n = \frac{PV}{RT} \Rightarrow n = \frac{0.99 \times 0.08}{0.082 \times 298} \Rightarrow n = 0.003 \ g/mol$$

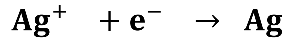
$$Q = n_x \times e^- \gg Q = 0.003 \times 4 \gg Q = 0.012 \ mol.e^-$$

سؤال (4-11): يسري تيار كهربائي لفترة 3.75 h خلال خليتي تحليل كهربائي مربوطتين على التوالي تحتوي الخلية الاولى على محلول $AgNO_3$ في حين تحتوي الثانية على $CuCl_2$ وخلال هذا الزمن ترسب 2 g من الفضه في الخلية الاولى ،

أ) كم عدد غرامات النحاس التي ستترسب في الخلية الثانّية. ، ب) ما قيمة التيار الساري بالامبير ؟

الحل / $M_{Ag} = 108\ g/mol$ ، $M_{Cu} = 63.5\ g/mol$

$$n_{Ag} = \frac{m}{M} \Rightarrow n_{Ag} = \frac{2}{108} \Rightarrow n_{Ag} = 0.02\ mol$$



$$Q = n_x \times n_e \gg Q = 0.02 \times 1 \gg Q = 0.02\ mol.e^-$$

كمية الكهربائيه هذه هي نفسها سوف تمر في الخليه الاخرى لانهما مربوطتان على التوالي :



$$n_x = \frac{Q}{e^-} \gg n_{Cu^{+2}} = \frac{0.02}{2} \gg n_{Cu^{+2}} = 0.01\ mol$$

$$n = \frac{m}{M} \gg 0.01 = \frac{m}{63.5} \gg m_{Cu} = 0.64\ g$$

نحول وحدة الزمن من ساعه الى ثانيه : $3.75\ h \times 3600\ \frac{s}{h} \Rightarrow 13500\ s$

$$Q = \frac{I \times t}{F} \gg 0.02 = \frac{I \times 13500}{96500} \gg I = 0.14\ A$$

سؤال (4-18): ما هو التيار بالامبير A اللازم لترسيب 5g من الذهب في ساعة واحدة على سطح الكاثود من محلول يحتوي على ملح للذهب حالة التأكسد للذهب فيه +3 ؟ $M_{Au} = 197\ \ g/mol$

الحل /

معادلة الترسيب (الاختزال) :



$$n_{Au} = \frac{m}{M} \Rightarrow n_{Au} = \frac{5}{197} \Rightarrow n_{Au} = 0.025\ mol$$

$$Q = n_x \times e^- \gg Q = 0.025 \times 3 \gg Q = 0.075\ mol.e^-$$

نحول وحدة الزمن من ساعه الى ثانيه : $1\ h \times 3600 \frac{s}{h} \Rightarrow 3600\ s$

$$Q = \frac{I \times t}{F} \gg 0.075 = \frac{I \times 3600}{96500} \gg I = 2.01\ A$$

سؤال (4-31): أمرر تياراً كهربائياً شدته 10 A خلال 965 s في خلية تحليل كهربائي تحتوي على كبريتات النحاس ما هو وزن النحاس المترسب وعدد ذراته علما أنّ الكتلة الذرية للنحاس = 63 g/mol ؟

الحل /



$$Q = \frac{I \times t}{F} \gg Q = \frac{10 \times 965}{96500} \gg Q = 0.1\ mol.e^-$$

$$n_x = \frac{Q}{e^-} \gg n_{Cu} = \frac{0.1}{2} \gg n_{Cu} = 0.05 \ mol$$

$$n_{Cu} = \frac{m}{M} \Rightarrow 0.05 = \frac{m}{63} \Rightarrow m = 3.15 \ g$$

(عدد الذرات) $N_{Atoms} = n_x \times N_A \Rightarrow 0.05 \times 6.023 \times 10^{23} \Rightarrow 3 \times 10^{22}$ *Atoms*

سؤال (4-32): يترسب 0.648 g من احد الفلزات احادي التكافؤ على الكاثود عند امرار تيار كهربائي شدته 3A لمدة 3 min و 13 s في محلول احد الاملاح لذلك الفلز .إحسب الكتلة الذرية للفلز المترسب ؟

الحل / المعادلة العامه لترسيب فلز احادي التكافؤ :



$$X^+ + e^- \rightarrow X$$

نحول الزمن الى الثواني :

$$\left(3Min \times 60\frac{s}{Min}\right) + 13 = 193 \ s$$

$$Q = \frac{I \times t}{F} \gg Q = \frac{3 \times 193}{96500} \gg Q = 0.006 \ mol.e^-$$

$$n_x = \frac{Q}{e^-} \gg n_x = \frac{0.006}{1} \gg n_x = 0.006 \ mol$$

$$n_X = \frac{m}{M} \Rightarrow 0.006 = \frac{0.648}{M} \Rightarrow M = 108 \ g/mol$$

سؤال (4-33): إحسب عدد الالكترونات اللازمة لتحرير ضعف الحجم المولي لغاز الأوكسجين في STP ؟ (معلومة : الحجم المولي لاي غاز عند STP يساوي 22.4 L) ؟

الحل /

معادلة تحرر غاز الاوكسجين (اختزال ايوناته) هي :



$$2H_2O \rightarrow O_2 \uparrow + 4H^+ + 4e^-$$

ضعف الحجم المولي = $2 \times 22.4 \ L \Leftarrow 44.8 \ L$

$$n = \frac{V}{22.4} \Rightarrow n = \frac{44.8}{22.4} \Rightarrow n = 2 \ mol$$

$$Q = n_x \times e^- \Rightarrow Q = 2 \times 4$$

$$N_{Electrons} = Q \times N_A \Rightarrow 8 \times 6.023 \times 10^{23} \Rightarrow 48.16 \times 10^{23} \ e^-$$

سؤال (4-34): إحسب شدة التيار اللازم امراره لمدة 2 hr و 520 s في خلية تحليل الماء كهربائيا لكي يحرر 36.12×10^{21} جزيئة من الهيدروجين والأوكسجين على قطبي الخلية ؟

الحل /

معادله تحلل الماء كهربائياً :



$$2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$$

نلاحظ ان عدد جزيئات الهيدروجين المتحرره هي ضعف عدد جزيئات الاوكسجين ، نفرض عدد جزيئات الاوكسجين y وعدد جزيئات الهيدروجين 2y لذلك فأن :

$$y + 2y = 36.12 \times 10^{21} \gg y = 12.04 \times 10^{21}$$

$$N_{Moleculars} = n_x \times N_A \Rightarrow 12.04 \times 10^{21} = n_{O_2} \times 6.023 \times 10^{23} \Rightarrow n_{O_2} = 0.02 \ mol$$

ومن معادلة تحرر الاوكسجين : $2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$

$$Q = n_x \times e^- \gg Q = 0.02 \times 4 \gg Q = 0.08 \ mol$$

نحول الزمن الى الثواني : $\left(2h \times 3600\frac{s}{h}\right) + 520 \ s \gg 7720 \ s$

$$Q = \frac{I \times t}{F} \gg 0.08 = \frac{I \times 7720}{96500} \gg I = 1 \ A$$

سؤال (4-35): اراد احد الصاغة طلاء خاتم بالذهب فامرر تياراً كهربائياً شدته 10 A في خلية الطلاء الكهربائي تحتوي على احد املاح الذهب فترسب الذهب على الخاتم، لوحظ أنّه خلال 9.65 s ان 75 % من الكهربائية قد استهلك لترسيب الذهب فما كتلة الذهب المترسب ، الكتلة الذرية للذهب =197 ؟

الحل / معادلة ترسيب (اختزال) الذهب : $Au^{+3} + 3e^- \rightarrow Au$

$$Q_T = \frac{I \times t}{F} \gg Q = \frac{10 \times 9.65}{96500} \gg Q = 0.001 \ mol.e^-$$

كمية الكهربائيه Q_{Au} المستعمله لترسيب الذهب هي فقط 75 % :

$$Q_{Au} = Q \times \frac{75}{100} \Rightarrow Q_{Au} = 0.001 \times \frac{75}{100} \Rightarrow Q_{Au} = 0.00075 \ mol.e^-$$

$$n_x = \frac{Q}{e^-} \gg n_{Au} = \frac{0.00075}{3} \gg n_{Au} = 0.0003 \ mol$$

$$n = \frac{m}{M} \Rightarrow 0.0003 = \frac{m}{197} \Rightarrow m = 0.06 \ g$$

سؤال (4-36): عند امرار 0.2 mol.e- في محلول كبريتات النحاس وبعد ترسيب جميع النحاس تحرر 0.448 L من الهيدروجين في STP احسب كتلة النحاس المترسبة ؟ الكتله الذريه للنحاس = 63 ؟

الحل / معادلة تحرر (اختزال) غاز الهيدروجين : $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$

$$n_{H_2} = \frac{V_{H_2}}{22.4} \gg n_{H_2} = \frac{0.448}{22.4} \gg n_{H_2} = 0.02 \ mol$$

$$Q = n_x \times e^- \gg Q_H = 0.02 \times 2 \gg Q_H = 0.04 \ mol.e^-$$

الكهربائيه المستهلكة لترسيب النحاس = الكهربائيه الكليه الماره بالخلية – الكهربائيه المستهلكه في تحرر غاز الهيدروجين

$$0.2 \ mol.e^- - 0.04 \ mol.e^- = 0.16 \ mol.e^- \Leftarrow Q_{Cu}$$

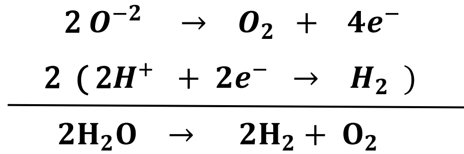
معادلة ترسيب (اختزال) النحاس : $Cu^{+2} + 2e^- \rightarrow Cu$

$$n_x = \frac{Q}{e^-} \gg n_{Cu} = \frac{0.16}{2} \gg n_{Cu} = 0.08 \ mol$$

$$n_X = \frac{m}{M} \Rightarrow 0.08 = \frac{m}{63} \Rightarrow m = 5.04 \ g$$

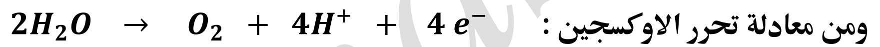
سؤال (4-38): في خليه تحليل الماء كهربائيا في STP تم امرار تيار كهربائي فيها لمدة 3 دقائق و 13 ثانيه فتحرر غازي الهيدروجين والاوكسجين عند قطبي الخليه وكان مجموع حجمي الغازين المتحررين يساوي 0.0672 L اكتب معادلتي نصفي الخليه والتفاعل العام لها ثم جد حجم كل غاز متحرر وشدة التيار المار ؟

الحل /



$$2\,O^{-2} \rightarrow O_2 + 4e^-$$
$$2\,(2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2)$$
$$2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$$

نلاحظ ان عدد جزيئات الهيدروجين المتحرره هي ضعف عدد جزيئات الاوكسجين ، نفرض حجم الاوكسجين X وحجم الهيدروجين 2X لذلك فأن :



$$X + 2X = 0.0672\ L \quad \gg \quad X = 0.0224\ L$$

حجم الاوكسجين = 0.0224 L وحجم الهيدروجين : $2 \times 0.0224 = 0.0448\ L$

$$n_{O_2} = \frac{V}{22.4} = \frac{0.0224}{22.4} = 0.001\ mol$$

ومن معادلة تحرر الاوكسجين : $2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4\,e^-$

$$Q_{O_2} = n_{O_2} \times n_e \ \Rightarrow\ 0.001 \times 4\ mol.e^- \ \Rightarrow\ 0.004\ mol.e^-$$

نحول الزمن الى الثواني : $\left(3Min \times 60\frac{s}{Min}\right) + 13\ s = 193\ s$

$$Q = \frac{I \times t}{F} \quad \gg \quad 0.004 = \frac{I \times 193}{96500} \quad \gg \quad I = 2\ A$$

وزاري 1 (1990/ د1) : امرر تيار كهربائي شدته 19.3 A لمدة 5 min في محلول نترات الفضه فكان وزن الفضه المترسب على الكاثود 6.48 g احسب : 1) الكتله الذريه للفضه 2) حجم غاز الاوكسجين المتحرر في STP ؟

البطاريات (النضائد) وخلايا الوقود :

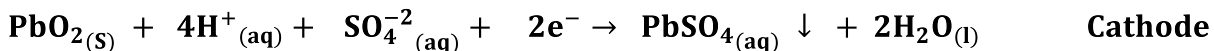
تسمى الخلايا الكلفانية بالبطاريات وتصنف الى نوعين :بطاريات اولية لا يمكن اعادة شحنها، وبطاريات ثانوية يمكن اعادة شحنها.

بطارية الخزن الرصاصيه :

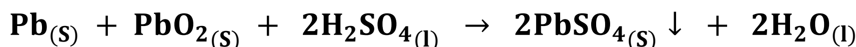
تتكون من مجموعة خلايا رصاصية كلفانية جهد كل منها اكثر بقليل من 2V تتكون كل بطارية من قطبين احدهما مصنوع من مادة الرصاص يمثل الانود والاخر مصنوع من اوكسيد الرصاص ويمثل الكاثود ويكون القطبين مغمورين في محلول الكتروليتي هو محلول حامض الكبريتيك الذي تتراوح كثافته عند شحن البطارية من 1.2 g/mL الى 1.3 g/mL وهذه البطارية مجموعة من ثلاث او ست خلايا مربوطه على التوالي تعمل كخلية كلفانية جهدها 6V أو 12 V 0 وتجري فيها التفاعلات الاتيه :



Anode $\quad Pb_{(S)} + SO_4^{-2}{}_{(aq)} \rightarrow PbSO_{4(S)}\downarrow + 2e^-$



Cathode $\quad PbO_{2(S)} + 4H^+{}_{(aq)} + SO_4^{-2}{}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow PbSO_{4(aq)}\downarrow + 2H_2O_{(l)}$



$$Pb_{(S)} + PbO_{2(S)} + 2H_2SO_{4(l)} \rightarrow 2PbSO_{4(S)}\downarrow + 2H_2O_{(l)}$$

عند استمرار عمل الخلية تترسب كبريتات الرصاص بشكل مسحوق ابيض على القطبين كما ويستهلك حامض الكبريتيك الموجود بشكل متأين فتزداد كمية الماء مما يؤدي الى انخفاض كثافة محلول الحامض .وما ان تنطلق السيارة حتى تنعكس تفاعلات نصفي الخلية تحت تاثير الفولتية التي ينتجها المولد ويعاد انتاج $Pb_{(S)} + PbO_{2(S)} + 2H_2SO_{4(l)}$ يمكن اعادة شحن البطارية بإمرار تيار كهربائي خارجي لعكس تفاعل الخلية فتصبح البطارية مجموعة خلايا الكتروليتية حيث يتفكك راسب $2PbSO_{4(S)} \downarrow$ من على القطبين ويستعيد الحامض تركيزه(كثافته) .

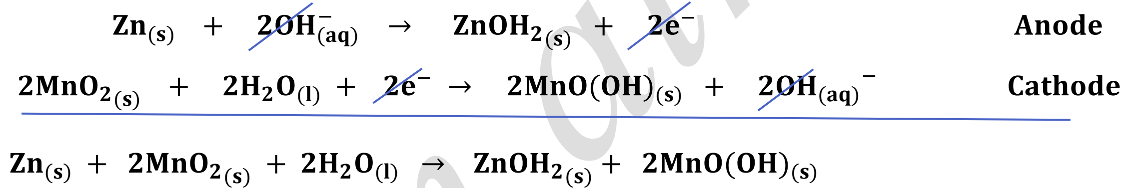
سؤال اثرائي : لماذا تتلف بطارية السياره بالشحن الزائد أو استهلاكها كلياً بدون اعادة الشحن ؟

س : لماذا يزداد جهد خلية الخزن الرصاصية عند زيادة تركيز محلول قطب الكاثود وعند خفض تركيز محلول قطب الأنّود؟

ج / عند خفض تركيز محلول قطب الأنّود يقل جهد الاختزال(يزداد جهد تأكسده)وعند زيادة تركيز محلول قطب الكاثود يزداد جهد اختزاله، فيزداد فرق الجهد بين القطبين وبالتالي يزداد جهد الخلية وذلك لكون أنّ جهد الخليه يمثل الفرق بين جهد اختزال قطبي الأنّود والكاثود .

الخلية الجافة (خارصين – كاربون):

عبارة عن وعاء خارصين يعمل كأنود مملؤ بمعجون رطب من MnO_2 وكاربون(كرافيت)وكلوريد الامونيوم NH_4Cl وتجري فيها التفاعلات الاتيه :



$$Zn_{(s)} + 2OH^-_{(aq)} \rightarrow ZnOH_{2(s)} + 2e^- \qquad \text{Anode}$$

$$2MnO_{2(s)} + 2H_2O_{(l)} + 2e^- \rightarrow 2MnO(OH)_{(s)} + 2OH_{(aq)}^- \qquad \text{Cathode}$$

$$Zn_{(s)} + 2MnO_{2(s)} + 2H_2O_{(l)} \rightarrow ZnOH_{2(s)} + 2MnO(OH)_{(s)}$$

مواصفاتها : تعطي جهداً مقداره 1.48 V وغير قابلة للشحن وتستخدم في اجهزة الراديو والحاسوب وغيرها.

سؤال(4-19) : مم يتكون أنّود وكاثود البطارية الجافة ؟ اكتب تفاعلات نصفي الخلية وتفاعلها العام واهم مميزاتها ؟

الحل / اعلاه .

(من احسن عمله بلغ أمله)

الفصل الخامس :الكيمياء التناسقيه

تمهيد :

تعتبر دراسة المركبات التناسقية أو المركبات المعقدة من المجالات الرئيسة في الكيمياء اللاعضوية لما تتميز به هذه المركبات من الوان مختلفة وخواص مغناطيسية وبنيات وتفاعلات كيميائية متعددة .حيث تلعب هذه المركبات دورا مهما ومتزايدا في الصناعة والزراعة وفي الطب والصيدلة، وفي انتاج الطاقة النظيفة، التي اختبرت وأكدت أهميتها في الحياة المعاصرة .ومن المركبات المعقدة المهمة في حياتنا هي الهيموكلوبين وفيتامين B_{12} والكلوروفيل .

العناصر الانتقاليه :

هي العناصر التي تمتلك ترتيباً الكترونيا تكون فيه اوربتالات d , f ممتلئه جزئيا في حالة الذره المتعادله أو المتحده كيميائيا وسميت بالانتقاليه لانها تنتقل بالخواص بين العناصر ذات الغلاف الخارجي S والعناصر ذات الغلاف الخارجي p وتقع وسط الجدول الدوري مابين الزمره 2A والزمره 3A وفي الدورات 4,5,6,7 . وتقسم الى قسمين :

① عناصر مجموعة d : (العناصر الانتقاليه الرئيسيه) وتتكون من ثلاث دورات (سلاسل) كل منها يحتوي على عشرة عناصر، تدعى بالسلاسل الانتقالية الأولى والثانية والثالثة.

②عناصر مجموعة f : (العناصر الانتقالية الداخلية) المتكونة من دورتين تحتوي كل منهما على أربعة عشر عنصرا، وتقع أسفل الجدول الدوري وتسمى اللانثنيدات والاكتنيدات.

وتمتاز العناصر الانتقالية بخواص مشتركة أهمها:

1-أن لها حالات تأكسد متعددة حيث تميل العناصر الانتقالية الى إظهار أكثر من حالة تأكسد واحدة مع بعض الحالات الشاذة.

2-تتصف العديد من مركباتها بالصفات البارامغناطيسية لان اغلفتها الخارجيه مملوءة جزئيا بالالكترونات (تحتوي على الكترونات منفردة)

3-العديد من مركباتها ملونة.

4-لها ميل كبير لتكوين أيونات أو مركبات معقدة.

سؤال (5 - 1): ما الذي يميز العناصر الانتقالية عن العناصر الممثلة ؟

الحل /

1-لها اوربيتالات d او f مملؤة جزئياً لذلك تتصف العديد من مركباتها بالصفات البارامغناطيسية

2-لها حالات تأكسد متعددة.

3-العديد من مركباتها ملونة.

4-لها ميل كبير لتكوين ايونات او مركبات معقدة

الملح المزدوج والمركب التناسقي :

الملح البسيط: مركب يتكون من شق حامضي (ايون سالب) وشق قاعدي (ايون موجب) وعند ذوبانه في الماء يعطي الايونات المكونه له مثل : $FeSO_4$, $NaCl$, $(NH_4)_2SO_4$.

الملح المزدوج : وهو مركب إضافة مستقر ينتج من اتحاد ملحين بسيطين تختلف خواصه عن خواصهما منفردين ويعطي عند إذابته في الماء كافة الايونات المكونة له بحيث يحتفظ كل ايون بصفاته المستقلة .ويمكن الكشف عن كل ايون مثل :



$(NH_4)_2SO_4 + FeSO_4 + 6H_2O \rightarrow FeSO_4.(NH_4)_2SO_4.6H_2O$ (ملح مور)



$Al_2(SO_4)_3.K_2SO_4.24H_2O$ (الشب)

المركب التناسقي : وهو مركب اضافة مستقر ولكنه لا يعطي كافة الايونات المكونة له عند ذوبانه في الماء .أي ان الصفات المستقلة لقسم من الايونات المكونة له سوف تختفي ، يحتوي على فلز مركزي يرتبط مباشرة بعدد محدد من الايونات او الجزيئات تسمى الليكاندات مثل : $CuSO_4.4NH_3$ (رباعي امين كبريتات النحاس) الذي عند ذوبانه في الماء فانه يعطي أيون معقد موجب $[Cu(NH_3)_4]^{+2}$ و وأيون سالب بسيط SO_4^{-2} ولايعطي كشف ايون النحاس Cu^{+2} .

ويمكن للمركب التناسقي أيضا أن يتكون من أيون معقد سالب وايون موجب بسيط $K3[Fe(CN)6]$ أو أيون معقد سالب وأيون معقد موجب $[Pt(NH3)_4][PtCl_4]$. وهناك مركبات تناسقية لا تذوب في الماء لعدم قدرتها على التأين مثل $[Ni(dmg)_2]$ و $[Pt(NH3)_2Cl]$.

سؤال : كيف تميز بين الملح المزدوج والمركب التناسقي ؟؟

الجواب : عند ذوبان المركب التناسقي لا يعطي كافة الايونات المكونة له حيث تختفي الصفات المستقلة لقسم من الايونات المكونة له بينما الملح المزدوج يعطي عند ذوبانه في الماء كافة الايونات المكونة له

سؤال / وضح لماذا يصنف المركب $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ ملح مزدوج ؟

لأنه يتكون من مزج محلولي كبريتات الحديد وكبريتات الامونيوم وعند ذوبانه في الماء يعطي الايونات Fe^{2+}، SO_4 ، NH^{4+}

سؤال(5 - 2): ماهو الفرق بين الأملاح المزدوجة والمركبات المعقدة ؟

الحل / اعلاه .

سؤال(5 - 3): عند مزج محلول $FeSO_4$ مع محلول $(NH_4)_2SO_4$ بنسبة مولية 1:1 فان المحلول الناتج يعطي كشفاً لايون Fe^{+2} بينما عند مزج محلول $CuSO_4$ مع محلول الامونيا بنسبة مولية 4:1 فان المحلول الناتج لا يعطي كشفاً لايون Cu^{+2} وضح ذلك ؟

الحل / ناتج المزج للمحلول الاول هو ملح مور وهو ملح مزدوج يعطي عند ذوبانه كافة الايونات المكونه له :



$(NH_4)_2SO_4 + FeSO_4 + 6H_2O \rightarrow FeSO_4.(NH_4)_2SO_4.6H_2O$ (ملح مور)

اما ناتج المزج عن المحلول الثاني فهو مركب تناسقي لايعطي عند ذوبانه جميع الايونات المكونه له :

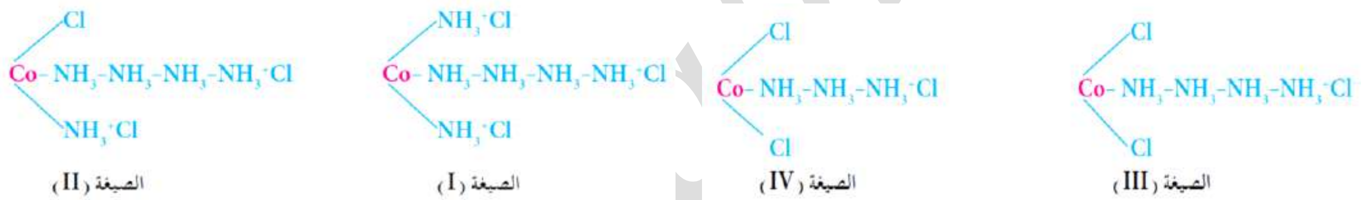


$CuSO_4 + 4NH_3 \rightarrow [Cu(NH_3)_4]SO_4 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_4]^{+2} + SO_4^{-2}$

تطور الكيمياء التناسقية :

يعد تحضير المركب كلوريد سداسي أمين الكوبلت $CoCl_3.6NH_3$. في عام 1798 البداية الحقيقية للكيمياء التناسقية وقد أثار تحضير هذا المركب اهتماما كبيرا لما له من صفات فريدة كان من الضروري تفسيرها .فكيف يمكن لمركب $CoCl_3$ ان يتحد مع الامونيا NH_3 وكلاهما مركبان مستقران ولهما تكافؤ مشبع لتكوين مركب أخر مستقر أيضا. لذلك ظهرت عدة نظريات لتفسير تكوين هذه المركبات إلا أن مصيرها كان الإهمال لأنها لم تتمكن من تفسير النتائج العملية. وكانت احدى هذه النظريات هي نظرية السلسله Chain Theory التي تعتمد نفس المفهوم الذي عرف عن تكوين سلاسل بين ذرات الكاربون في الكيمياء العضوية . ونظرا للاعتقاد السائد في ذلك الوقت عن وجود نوع واحد من التكافؤ فقد اقترحت إن الكوبلت III يكون ثلاث أواصر فقط في معقداته.

ولهذا استعملت بنية السلسلة لبيان كيفية ارتباط جزيئات الامونيا الستة في المركب كلوريد سداسي أمين الكوبلت $CoCl3.6NH3$. حيث تكون ايونات الكلوريد غير مرتبطة مباشرة بالكوبلت ولهذا فإن ايونات الكلوريد تترسب بسرعة على شكل كلوريد الفضة عند إضافة محلول نترات الفضة الى المحلول المائي لهذا المركب. الصيغه I بينما تمثل هذه النظرية بنية المركب $CoCl_3.5NH_3$ بالصيغه II حيث يرتبط ايون كلوريد واحد مباشرة بالكوبلت والذي لا يترسب عند إضافة نترات الفضة، بينما يترسب ايوني الكلوريد الآخر بسهولة



ويتخذ المركب $CoCl_3.4NH_3$ الصيغة III التي تتماشى مع التجارب العملية وتؤكد وجود ايونين من الكلوريد متصلين بشكل مباشر بالكوبلت بينما لا يتصل أيون الكلوريد الثالث بشكل مباشر و يمكن ان يعبر عن المركب $CoCl_3.3NH_3$ بالصيغة IV ويمكن أن نتوقع بان سلوك ايونات الكلوريد فيه مشابهة للصيغة III لكن وجد بانه لا يعطي راسباً ولهذا السبب ولاسباب اخرى لم تنجح هذه النظرية في تفسير الخواص كافة لهذا النوع من المركبات

نظرية فرنر التناسقية

استنبط فرنر نظريته والتي أصبحت لاحقاً أساسا للنظريات الحديثة بالاعتماد على الفرضيات الآتية:

1-تمتلك أكثر العناصر نوعين من التكافؤ : تكافؤ أولي متأين يمثل بخط متقطع (------) والذي يعرف بحالة التأكسد وتكافؤ ثانوي غير متأين يمثل بخط متصل (——) ويعرف ، بالعدد التناسقي

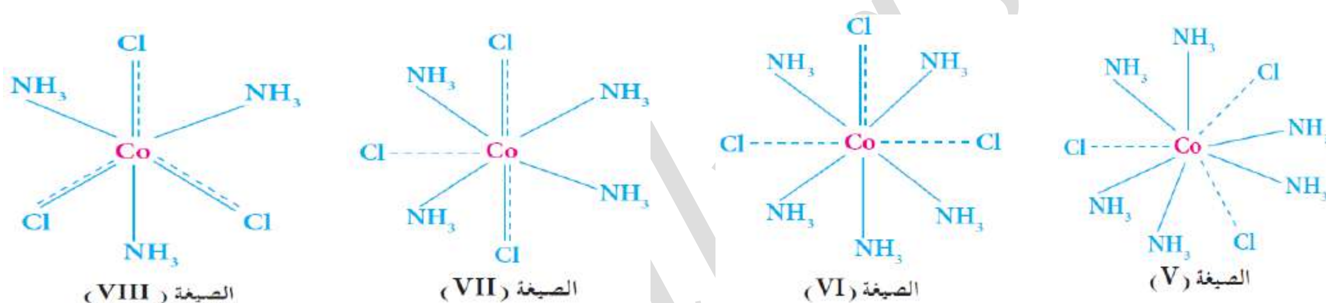
2-يحاول كل عنصر (عند اشتراكه في تكوين مركب معقد) إشباع كلا التكافوئين، حيث تتشبع التكافؤات الأولية بايونات سالبة أما التكافؤات الثانوية فتتشبع بايونات سالبة أو جزيئات متعادلة.

3-تتجه التكافؤات الثانوية(العدد التناسقي) نحو مواقع ثابتة في الفراغ حول ايون الفلز المركزي يدعى (بالمجال التناسقي)

مَثَّلَ فرنر التآصر بين الكوبلت وبين ايونات الكلوريد وجزيئات الامونيا في المركب $CoCl_3.6NH_3$ بالصيغة V والتي يمكن التعبير عنها بالصيغة الجزيئية $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ حيث تكون الحالة التأكسدية (التكافؤ) للكوبلت +3 ولذلك تعمل ايونات الكلوريد الثلاثة على اشباع هذه التكافؤات الأولية معادلة شحنة ايون الكوبلت .أما التكافؤ الثانوي أو عدد التناسق فيشبع من قبل جزيئات الامونيا المتعادلة الست.

وتسمى جزيئات الامونيا الست في هذه الحالة بالليكندات يرتبط اللكيند حسب هذه النظرية مع الفلز بأواصر تناسقية داخل المجال التناسقي للفلز، ولا تعتبر أيونات الكلوريد ليكندات حيث تكون خارج مجال التناسق وترتبط بالفلز بأواصر أيونية و تترسب جميعها عند إضافة محلول نترات الفضة

أما المركب $CoCl_3.5NH$ (الصيغه VI) أن احد ايونات الكلوريد قد قامَ باشباع كلا التكافؤين الأولي والثانوي وعبر عن الآصرة التي تربطه بالفلز بالخطين المستمر والمتقطع (--------) ولهذا فايون الكلوريد هذا لا يترسب بسهولة عند إضافة محلول نترات الفضة كونه أصبح مرتبطا ارتباطا قويا مباشرا بذرة الكوبلت داخل المجال ويعبر عنه بالصيغة الجزيئية $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$



ويمثل المركب$CoCl_3.4NH_3$ بالصيغه VII حيث يشبع اثنان من ايونات الكلوريد كلا من التكافؤ الأولي والتكافؤ الثانوي ولهذا فإنهما يرتبطان بقوة في مجال التناسق، وبإضافة محلول نترات الفضة يترسب ايون كلوريد واحد فقط موجود خارج مجال التناسق. ويعبر عنه بالصيغة الجزيئية $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$.

أما المركب $CoCl_3.3NH_3$ والذي يتمثل حسب هذه النظرية بالصيغة VIII فهو لا يعطي راسباً عند إضافة محلول نترات الفضة اليه ويمكن تمثيله بالصيغة الكيميائية$[Co(NH3)_3Cl_3]$

كيفية ايجاد التكافؤ الاولي والتكافو الثانوي :

① ايجاد التكافؤ الاولي (عدد التأكسد) : تستخدم نفس الطريقه السابقه المستخدمه في ايجاد العدد التأكسدي ، مع الاخذ بنظر الاعتبار ان : **شحنة الأيون خارج مجال التناسق = الشحنة الكليه للمركب داخل مجال التناسق بعكس الاشاره**

ومن ثم نجد العدد التأكسدي (التكافؤ الاولي) للذره المركزيه كما مرينا سابقاً في الفصل الرابع .

② ايجاد التكافؤ الثانوي (عدد التناسق) : ويتم ذلك بجمع عدد الليكاندات السالبه والجزيئات المتعادله داخل المجال التناسقي [ ] كل منها مضروب بعدد مخالبه : **التكافؤ الثانوي (عدد التناسق) = عدد اليكاندات × عدد المخالب**

المخلب : عبارة عن المزدوج الالكتروني الذي يمنحه الليكند للذرة المركزية عند ارتباطه بها .

تمرين (5 -1) : كم هو التكافؤ الاولي والتكافؤ الثانوي للحديد في المركب $K_3[Fe(CN)_6]$ ؟

الحل /

يحمل الايون K^+ شحنه موجبه واحده وبما انه هناك K_3 هذا يعني الشحنة االكليه للايون خارج مجال التناسق = +3 وعليه فأن شحنة المركب الكليه داخل مجال التناسق = -3 :

$[Fe(CN)_6] = -3 \gg (1\times Fe) + (6\times -1) = -3 \gg Fe - 6 = -3 \gg Fe = +3$ (التكافؤ الاولي)

هناك ستة ليكاندات سيانيد احادية المخلب داخل مجال التناسق وعليه فأن التكافؤ الثانوي : $6 \times 1 = 6$

سؤال (5 - 5): ما العدد التاكسدي (التكافؤ الاولي) للحديد في المركبات الآتية:


1- $[Fe(CO)_5]$ 2- $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$.   3- $K_3[Fe(CN)_6]$.   4- $[Fe(H_2O)_5(NO)]SO_4$.

الحل /

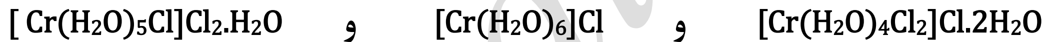
$Fe(CO)_5$: $Fe + (5 \times 0) = 0$ ⇨ $Fe = 0$

$[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$: $Fe + (3 \times -2) = -3$ ⇨ $Fe = +3$

$K_3[Fe(CN)_6]$: $Fe + (6 \times -1) = -3$ ⇨ $Fe = +3$

$[Fe(H_2O)_5(NO)]SO_4$: $Fe + (5 \times 0) + (1 \times 0) = +2$ ⇨ $Fe = +2$

سؤال (5 - 8): اذا كانت لديك المركبات التناسقية الثلاثة الآتية :


$[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl.2H_2O$ و $[Cr(H_2O)_6]Cl$ و $[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2.H_2O$

فما هو الآتي:

أ -العدد التأكسدي(التكافؤ الاولي)للكروم في كل مركب ؟

ب -العدد التناسقي للكروم في كل مركب ؟

ج -أسماء تلك المركبات ؟

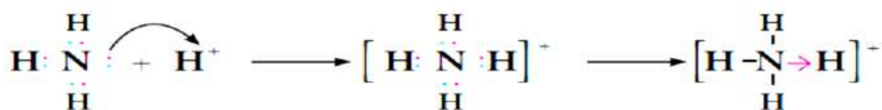
الحل /

المعقد التناسقي	التكافؤ الاولي	العدد التناسقي	الاسم
$[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2.H_2O$	3+	6	كلوريد خماسي اكوا كلورو الكروم (III) المائي
$[Cr(H_2O)_6]Cl$	3+	6	كلوريد سداسي اكوا الكروم (III)
$[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl.2H_2O$	3+	6	كلوريد رباعي اكوا ثنائي كلورو الكروم(III) المائي

حوامض وقواعد لويس :

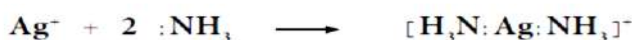
قاعدة لويس : هي الماده التي تمتلك مزدوجاً الكترونياً حراً (غير متاَصر) يمكن ان تهبه في تفاعلاتها الكيميائيه مثل الامونيا .

حامض لويس : هي الماده التي تمتلك اوربتالاً فارغاً يمكنه استقبال مزدوج الكتروني مثل الهيدروجين .



تسمى الاصره المتكونه نتيجة المشاركه بهذا المزدوج الاصره التناسقيه ويعبر عنها بالسهم ← يتجه من الذره الواهبه الى الذره المستقبله ، ويسمى المركب الناتج بالمعقد التناسقي وتسمى قاعدة لويس بالليكند ويسمى حامض لويس بالايون او الفلز المركزي

كما يمكن للامونيا إشراك هذا المزدوج الالكتروني مع مركبات أخرى اضافة لايون الهيدروجين، كما في معقد أمين الفلز عندما يهب النتروجين المزدوج الالكتروني الى ايون الفلز كما هو في التفاعلات الآتية:





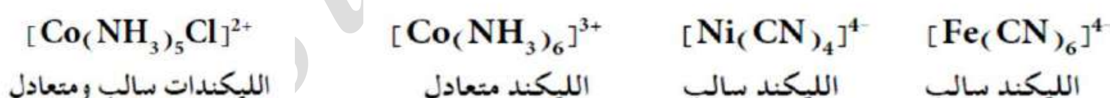
الليكاند : جزيء أو أيون سالب الشحنة يرتبط بالايون المركزي من خلال ذرة واحدة او اكثر مانحة للمزدوجات الالكترونية .وعندما يهب الليكند مزدوجا واحدا من الالكترونات فانه يدعى أحادي المخلب Monodentate وعندما يهب مزدوجين من الالكترونات يدعى ثنائي المخلب Bidentate وعندما يهب أكثر من مزدوجين من الالكترونات يدعى متعدد المخلب Multidentate

الايون المركزي : ذرة مركزية مستقبلة للمزدوجات الالكترونية، وعادة تكون فلزا انتقالياًيرتبط كيميائيا بالليكند بآصرة تناسقية .

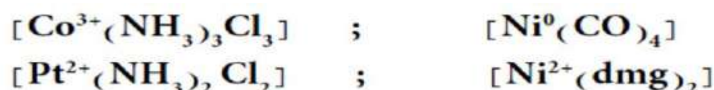
المعقد التناسقي : وهو المركب الناتج من اتحاد الايون المركزي مع عدد من الليكندات بوساطة أواصر تناسقية.

عدد التناسق : هو عدد الجزيئات أو الايونات (الليكندات)التي ترتبط بالايون الفلزي المركزي مضروباً في عدد المخالب التي يملكها الليكند اي انه يساوي عدد الآواصر التناسقية .واكثر أعداد التناسق شيوعاً هي 2 و 4 و 6 .

الايون المعقد : وهو صنف مشحون بشحنة موجبة او سالبة ويحتوي على ذرة فلز مركزية وعدد مناسب من الليكندات تحيط بها .وقد تكون الذرة المركزية متعادلة او لها عدد تأكسد موجب او سالب، اما الليكندات فقد تكون جزيئات متعادلة او سالبة الشحنة عموما او الاثنين معا .



معقد متعادل : يسمى المعقد الذي لا يحمل شحنة بالمعقد المتعادل وهو لا يتأين في الماء ومن الامثلة على المعقدات المتعادلة هي:



مجال التناسق : هو الحيز الذي يتواجد فيه ذرة الفلز المركزية والليكندات المتصلة به داخل أقواس مربعة [ ] تدعى هذه الاقواس بالمجال التناسقي أو المجال الداخلي بينما يطلق على الجزء الذي يكتب خارج هذه الاقواس المربعة (خارج مجال التناسق للمعقد)بمجال التأين أو المجال الخارجي

المكونات التي تكتب خارج المجال التناسقي لها القابلية على التأين وبالتالي بالإمكان ترسيبها بأحد كواشف الترسيب المناسبة، بينما المكونات التي تكتب داخل المجال التناسقي فليس لها القابلية على التأين وبالتالي ليس بالامكان ترسيبها

انواع الليكندات :

أ -ليكندات أحادية المخلب : ايونات سالبة أو جزيئات متعادلة قادرة على منح مزدوج الكتروني واحد الى ايون الفلز الموجب (الذرة المركزية) لأحتوائها في تركيبها الكيميائي على ذرة واحدة قابلة للارتباط مع الذرة المركزية وتسمى ايضاً احادية السن .

مثل CNو -Br و -F و-Cl و الماء والامونيا

ب -ليكندات ثنائية المخلب :

هي ايونات سالبة أو جزيئات متعادلة التي لها القدرة على الارتباط بايون الفلزالمركزي عبر أكثر من ذرة واحدة (تمتلك مزدوج الكتروني غير مشترك في التفاعل) مكونة مركبات حلقية ، مثل ايون الاوكزالات $C_2O_4^{-2}$ وجزيئة اثيلين ثنائي أمين NH_2- CH2-CH2-NH_2 وايون الكاربوكسيل $RCOO^-$

ج -ليكندات متعددة المخلب : وتشمل ليكندات معقدة تحتوي على ثلاث أو أربع وأحيانا حتى أكثر من ذلك من الذرات القادرة على المساهمة في بناء اواصر تناسقية .وكمثال على ذلك الليكند اثيلين ثنائي امين رباعي حامض الخليك (EDTA) وهو ليكند سداسي السن لاحتوائه على ست ذرات قادرة على الارتباط التناسقي.

تسمى الليكندات التي ترتبط في موقعين أو أكثر في آن واحد مع نفس الايون الفلزي بالليكندات الكليتيه.

سؤال(5 - 14): عرف المصطلحات التاليه : المركب التناسقي ، ليكند ، ذره مانحه ، عدد التناسق ، ليكندات كليتيه

((اهم الليكاندات الشائعه))

ت	اسم الليكند	رمزه	القوه(الضغط)	التأكسد	عدد المخالب
1	اثلين	C_2H_4	ضعيف	0	1
2	اثلين ثنائي امين	en	قوي	0	2
3	اثلين ثنائي امين رباعي حامض الخليك	EDTA		0	6,4
4	ازيدو	N_3		1−	1
5	استيايل استيونيت	acac		0	2
6	اكوا	H_2O	ضعيف	0	1
7	امونيوم	NH_4^+		1+	
8	اميدو	NH_2^-		1−	1
9	امين	NH_3	قوي	0	1
10	اوكزالاتو	$C_2O_4^{-2}$	ضعيف	2−	2
11	ايزوثايوسيانو	NSC^-		1−	1
12	برومو	Br^-	ضعيف	1−	1

13	بيريدين	C_5H_5N	قوي	0	1
14	ثايوسياناتو	SCN	ضعيف	1−	1
15	ثلاثي فنل فوسفين	PH_3P		0	
16	ثنائي مثيل امين	$(CH_3)_2NH$		0	
17	ثنائي مثيل كلايوكسيماتو	dmg	قوي	1−	2
18	خلاتو	CH_3COO		1−	1
19	سيانو	CN	قوي	1−	1
20	فلورو	F	ضعيف	1−	1
21	فوسفات	PO_4		3−	
22	كاربوناتو	CO_3		2−	2
23	كبريتاتو	SO_4		2−	1,2
24	كربونيل	CO	قوي	0	1
25	كلورو	Cl	ضعيف	1−	1
26	مثيل	CH_3		1−	1
27	مثيل امين	CH_3NH_2	قوي	0	1
28	ميثوكسي	OCH_3		1−	
29	نتريتو	NO_2	قوي	1−	
30	نايتروسيل	NO	قوي	0	1
31	نتراتو	NO_3	قوي	1−	2
32	نايترو	ONO	قوي	1−	1
33	نتريدو	N^{-3}		3−	1
34	هايدرازين	NH_2NH_2	قوي	0	2
35	هايدرازينيوم	NH_2NH_3	قوي	1+	2
36	هيدرو	H^-	ضعيف	1−	1
37	هيدروكسو	OH^-	ضعيف	1−	1
38	هيدرونيوم	H_3O^+		1+	1
39	يودو	I	ضعيف	1−	1
40	يوريا	$(NH_3)_2CO$	قوي	0	1

قاعدة العدد الذري الفعال The Effective Atomic Number Rule (EAN) :

وهي قاعدة تفترض ان استقرارية المركبات التناسقية تتوقف على تماثل ترتيبها الالكتروني مع الترتيب الالكتروني للغازات النبيلة فيصبح المعقد التناسقي مستقرا اذا كان مجموع الالكترونات الموجودة على الفلز او الايون المركزي والالكترونات الممنوحة من قبل الليكندات تساوي العدد الذري لاحد الغازات النبيلة وهي $_{36}Kr$, $_{54}Xe$, $_{86}Rn$ ويسمى عندئذ بالعدد الذري الفعال، وتنطبق هذه القاعدة على عدد كبير من المركبات المعقدة. ويمكن ايجاد EAN بطريقتين :

مثال / ما العدد الذري الفعال للمعقد $[Co(NH_3)_6]^{+3}$ وهل تنطبق قاعدة EAN عليه ؟ اذا علمت ان العدد الذري للكوبلت 27 ؟

الحل /

$[Co(NH_3)_6]^{+3}$: Co = 27 e^-

Co^{+3} = 24 e^-

6 NH_3 = 12 e^-

36 e^-

أو باستخدام القانون التالي :

EAN = (العدد الذري للفلز – عدد تاكسده) + (2 × عدد المخالب × عدد الليكاندات)

EAN = (27 -3) +(6 × 1 × 2) ⇨ EAN = 36 e^-

العدد الذري الفعال هنا يساوي 36 وهو يساوي العدد الذري للغاز النبيل الكربتون، ولهذا فالمركب المعقد يكون مستقراً لانه يخضع لقاعدة العدد الذري الفعال .

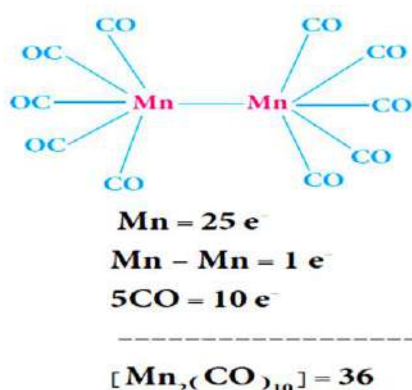
ملاحظات :

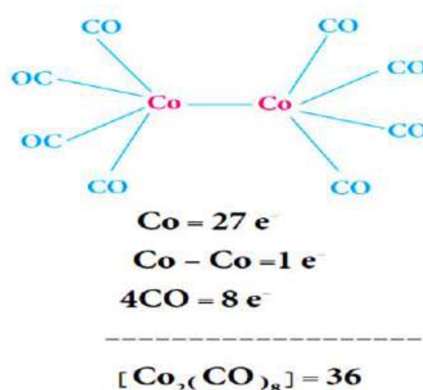
① اذا كان العدد التأكسدي للفلز موجب يطرح من العدد الذري واذا كان سالب يجمع مع العدد الذري

② على الرغم من وجود عدد كبير من المركبات المعقدة التي تتماشى مع قاعدة العدد الذري الفعال، إلا أن هناك عدد من المعقدات تكون مستقرة على الرغم من عدم انطباق قاعدة العدد الذري الفعال عليها.

③ نتيجة الاستثناءات الكثيرة لهذه القاعدة نستنتج بان أهمية هذه القاعدة تعد قليلة، إلا أنها مفيدة في مجال محدد من الكيمياء التناسقية وخاصة لمعقدات الكاربونيل الفلزيه [M(CO)x] الحاويه على فلزات ذات عدد ذري زوجي اما الفلزات ذات الأعداد الذرية الفردية فلا تتبع هذه القاعدة لان الناتج النهائي سيكون عدداً فردياً الا اذا كانت بشكل مزدوجات جزيئية Dimer او متعددات جزيئية Polymers

④ معقدات الكاربونيل الفلزيه التي تتواجد بشكل مزدوجات جزيئية مثل $[Co_2(CO)_8]$ و $[Mn_2(CO)_{10}]$ تحسب كمايلي :

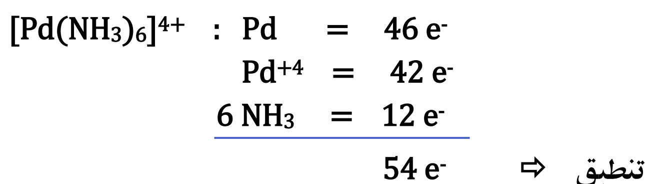


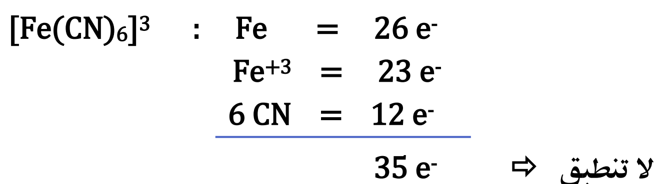


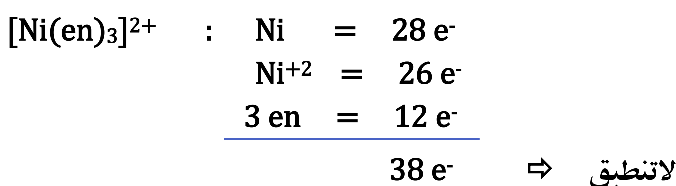
تمرين (5 - 2) : احسب العدد الذري الفعال للمركبات التالية ثم بين هل تنطبق عليه قاعدة العدد الذري الفعال؟


$[Pd(NH_3)_6]^{4+}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[Ni(en)_3]^{2+}$

الحل /

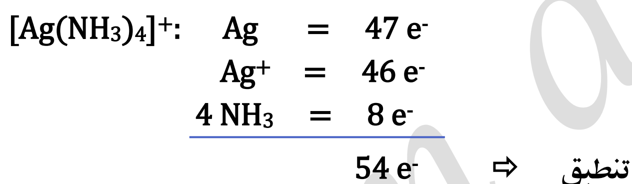

$[Pd(NH_3)_6]^{4+}$: Pd = 46 e^-
Pd^{+4} = 42 e^-
6 NH_3 = 12 e^-
54 e^- ⇨ تنطبق

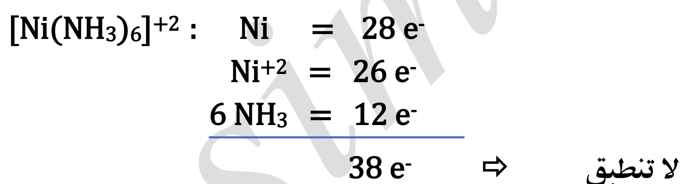

$[Fe(CN)_6]^{3}$: Fe = 26 e^-
Fe^{+3} = 23 e^-
6 CN = 12 e^-
35 e^- ⇨ لا تنطبق


$[Ni(en)_3]^{2+}$: Ni = 28 e^-
Ni^{+2} = 26 e^-
3 en = 12 e^-
38 e^- ⇨ لاتنطبق

تمرين (5 - 3) : ما هو العدد الذري الفعال للمعقد $[Ag(NH_3)_4]^+$ و $[Ni(NH_3)_6]^{+2}$ وهل تنطبق عليهم قاعدة EAN اذا علمت ان العدد الذري للنيكل هو 28 .والعدد الذري للفضة 47 ؟

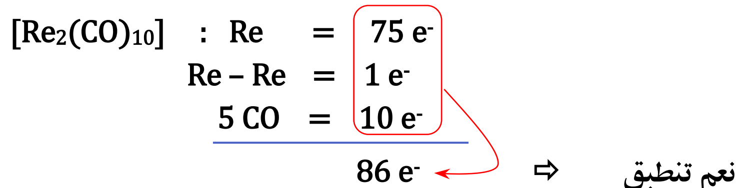
الحل /


$[Ag(NH_3)_4]^+$: Ag = 47 e^-
Ag^+ = 46 e^-
4 NH_3 = 8 e^-
54 e^- ⇨ تنطبق


$[Ni(NH_3)_6]^{+2}$: Ni = 28 e^-
Ni^{+2} = 26 e^-
6 NH_3 = 12 e^-
38 e^- ⇨ لا تنطبق

تمرين (5 - 4) : احسب العدد الذري الفعال للمعقد $[Re_2(CO)_{10}]$ ثم بين هل تنطبق عليه قاعدة EAN ؟ Re = 75 ؟

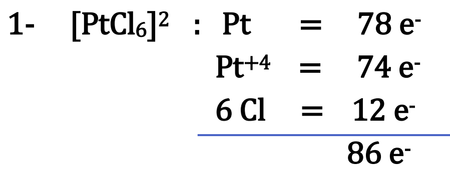
الحل /

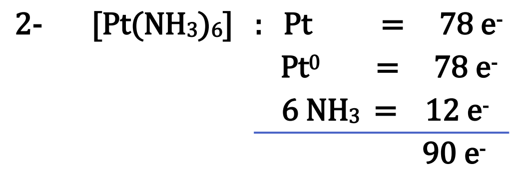

$[Re_2(CO)_{10}]$: Re = 75 e^-
Re – Re = 1 e^-
5 CO = 10 e^-
86 e^- ⇨ نعم تنطبق

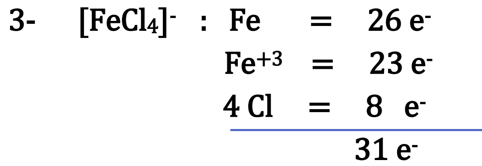
سؤال (5 - 4): عرف العدد الذري الفعال، ثم احسب قيمته لكل من المعقدات الآتية :

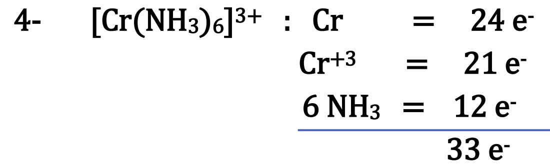

1- $[PtCl_6]^{2-}$ 2- $[Pt(NH_3)_6]$ 3- $[FeCl_4]^-$ 4- $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ 5- $[Ag(NH_3)_2]^+$

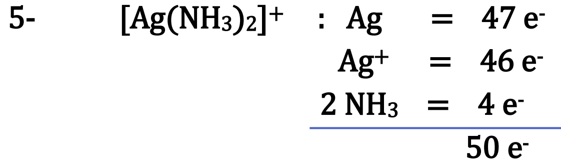
الحل / العدد الذري الفعال هو : مجموع عدد الالكترونات الموجودة على الفلز او الايون المركزي و الالكترونات الممنوحة من الليكندات .



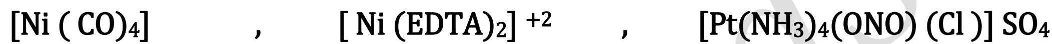








سؤال اثرائي : احسب العدد الذري الفعال للمعقدات التالية ثم بين هل تنطبق قاعدة EAN عليه :



الاعداد الذريه : Pt =78 , Ni = 28 ؟

تسمية المركبات التناسقية :

تتواجد المعقدات التناسقية بعدة اشكال :

١- قد يكون بشكل (ايون معقد موجب) أو (ايون معقد سالب) أو (ايون معقد متعادل) : $[\ \ ]^+$, $[\ \ ]^-$, $[\ \ ]$

٢- قد يتكون من (ايون معقد موجب) و (ايون بسيط سالب) : $[\ \ ]^+ X^-$

٣- قد يتكون من (ايون معقد سالب) و (ايون بسيط موجب) : $X^+ [\ \ ]^-$

٤- قد يتكون من (ايون معقد موجب) و (ايون معقد سالب) : $[\ \ ]^+ [\ \ ]^-$

ملاحظه : الشق السالب يكتب على اليمين والشق الموجب يكتب على اليسار دا!!!!!!!ئماً (بالنسبة للقاريء) .

قواعد التسميه :

اولا : يجب معرفة العدد التاكسدي للفلز المركزي

ثانيا: عند التسميه (بالعربي) يسمى الشق(الجزء) السالب من المعقد التناسقي اولاً ثم الشق(الجزء) الموجب ، و(بالانكليزيه) بالعكس

ثالثا : يسمى الايون خارج المجال التناسقي باسمه المجرد اما داخل المجال التناسقي نتبع الترتيب التالي :

1) يذكر اسم الليكاند اولاً وعند وجود اكثر من ليكاند تذكر حسب تسلسل الابجديه الانكليزيه ، بحيث يضاف المقطع (و) الى اسم الليكند السالب و (يوم) الى اسم الليكند الموجب ، اما الليكند المتعادل فيذكر اسمه المجرد

2) تستعمل البادئات (ثنائي) ، (ثلاثي) ، (رباعي) للتعبير عن عدد الليكاندات البسيطه ، بينما تستعمل البادئات (بس) ، (ترس) ،(تترا) للتعبير عن عدد الليكاندات المعقدة

3) يذكر اسم الفلز المجرد اذا كان المعقد متعادل أو ايوناً موجباً ويضاف المقطع (آت) اذا كان المعقد ايوناً سالباً

4) يذكر عدد التأكسد للفلز بالارقام الرومانيه بين قوسين ( )

تمرين (5 - 5) : سم المعقدات التناسقية الاتية :

كلوريد خماسي امين اكوا الكوبلت (II)	$[Co(NH_3)_5H_2O]Cl_3$
رباعي امين ثنائي كلورو كوبلتات (I) الصوديوم	$Na[Co(NH_3)_4Cl_2]$
سداسي كلورو بلاتينات (IV) البوتاسيوم	$K_2[PtCl_6]$
نترات سداسي امين الكروم (III)	$[Cr(NH_3)_6](NO_3)_3$
كلوريد بس اثلين ثنائي امين النحاس (II)	$[Cu(en)_2]Cl_2$
سداسي ثايوسياناتو كرومات (IV)الامونيوم	$(NH_4)_2[Cr(SCN)_6]$

سؤال (5 - 6): سم المركبات المعقدة الآتية :

ايون خماسي اكوا نايتروسيل الحديد (II)	1- $[Fe(H_2O)_5(NO)]^{2+}$
خماسي سيانو نايتروسيل فيرات (III) الصوديوم	2- $Na_2[Fe(CN)_5(NO)]$
كبريتات خماسي امين ازيدو الكوبلت (III)	3- $[Co(N_3)(NH_3)_5]SO_4$
رباعي سيانو نيكلات (0)البوتاسيوم	4- $K_4[Ni(CN)_4]$
ايون رباعي اكوا ثنائي كلورو الكروم (III)	5- $[Cr(H_2O)_4Cl_2]^+$
ايون ثنائي كلوروبس (اثيلين ثنائي امين) النيكل (IV)	6- $[Ni(en)_2Cl_2]^{2+}$
ثلاثي امين ثلاثي نايترو الكوبلت (III)	7- $[Co(NO_2)_3(NH_3)_3]$
سداسي كلورو بلاتينات (IV) البوتاسيوم	8- $K_2[PtCl_6]$

سؤال (5 - 7): اكتب الصيغ التركيبية للمركبات التناسقية الآتية:

أ– نترات ترس (أثيلين ثنائي أمين) كوبلت (III)	$[Co(en)_3](NO_3)_3$
ب– رباعي سيانو نيكلات (0) بوتاسيوم	$K_4[Ni(CN)_4]$
ج– ايون اكوا بس اوكزالاتو كرومات (III)	$[CrH_2O(C_2O_4)_2]^-$
د– رباعي كلورونيكلات البوتاسيوم (II)	$K_2[NiCl_4]$
ه – رباعي كلورومانغنات (II)بوتاسيوم	$K_2[MnCl_4]$
و – كلوريد سداسي اكوا تيتانيوم (III)	$[Ti(H_2O)_6]Cl_3$
ز – رباعي كاربونيل نيكل (0)	$[Ni(CO)_4]$
ح – ايون (اثيلين ثنائي أمين) رباعي يودوكرومات(III)	$[Cr(en)I_4]^-$
ط– ايون اكوا سيانو بس اثلين ثنائي امين الكوبلت (III)	$[Co(H_2O)(CN)(en)_2]^{+2}$
ي – ايون رباعي امين نحاس(II)	$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$

امثله اضافية على التسميه :

كلوريد سداسي امين الكروم (III)	$[Cr(NH_3)_6]Cl_3$
كلوريد رباعي اكوا ثنائي كلورو كروم (III)	$[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl$
كبريتات رباعي امين كلورو نيترو بلاتينيوم (IV)	$[Pt(NH_3)_4(NO_2)(Cl)]SO_4$
كبريتات رباعي امين كلورو نيتريتو بلاتينيوم (IV)	$[Pt(NH_3)_4(ONO)(Cl)]SO_4$
ثنائي امين رباعي ايزوثايو سيانتوكرومات (III) الامونيوم	$NH_4[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$
رباعي كربونيل كوبلتات (I) الصوديوم	$Na[Co(CO)_4]$
رباعي كربونيل نيكل (0)	$[Ni(CO)_4]$
سداسي سيانوفيرات (II) الكالسيوم	$Ca_2[Fe(CN)_6]$
كبريتات سداسي اكوا حديد (II)	$[Fe(H_2O)_6]SO_4$
بس(ثنائي مثيل كلايوكسيماتو) نيكل (II)	$[Ni(dmg)_2]$
كلوريد سداسي امين بلاتين (IV)	$[Pt(NH_3)_6]Cl_4$
كلوريد خماسي امين كلورو بلاتين(IV)	$[Pt(NH_3)_5Cl]Cl_3$
كلوريد ثلاثي امين ثلاثي كلوروبلاتين (IV)	$[Pt(NH_3)_3Cl_3]Cl$
ثنائي امين رباعي كلورو بلاتين (IV)	$[Pt(NH_3)_2Cl_4]$
امين خماسي كلورو بلاتينات (IV) البوتاسيوم	$K[Pt(NH_3)Cl_5]$
رباعي كلورو بلاتينات (II) بوتاسيوم	$K_2[PtCl_4]$
رباعي كلورو نحاسات (II) بوتاسيوم	$K_2[CuCl_4]$
كلوريد رباعي امين ثنائي كلورو كوبلت (III)	$[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$
سداسي سيانو فيرات (III) بوتاسيوم	$K_3[Fe(CN)_6]$
سداسي سيانوفيرات (II) بوتاسيوم	$K_4[Fe(CN)_6]$
ايون ترس اوكزالاتو كوبلتات (III)	$[Co(C_2O_4)_3]^{3-}$
ثنائي كربونيل سيانو نايتروسيل كوبلتات (0)بوتاسيوم	$K[Co(CN)(CO)_2NO]$
ترس اوكزالاتو فيرات(III) امونيوم	$(NH_4)_3[Fe(C_2O_4)_3]$
ايون سداسي سيانو فيرات (II)	$[Fe(CN)_6]^{-4}$
ثلاثي كلورو اثلين بلاتينات (II) بوتاسيوم	$K[PtCl_3(C_2H_4)]$
خماسي سيانو نايتروسيل فيرات (II) بوتاسيوم	$K_3[Fe(CN)_5NO]$
ثنائي امين (ثنائي مثيل امين) ثلاثي كلورو كوبلت (III)	$[CoCl_3(NH_3)_2(CH_3)_2NH]$
ثنائي امين ثلاثي كلورو ثنائي (مثيل امين) كوبلت (III)	$[CoCl_3(NH_3)_2(CH_3\text{-}NH_2)_2]$
ثنائي كربونيل ثنائي (ثلاثي فنيل فوسفين) نيكل (0)	$[Ni(CO)_2(Ph_3P)_2]$

ثنائي امين رباعي كلورو بلاتين (IV) $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$

كلوريد رباعي امين كلورو نايترو كوبلت (III) $[Co(NH_3)_4(NO_2)Cl]Cl$

كلوريد رباعي امين كلورو نايتريتو كوبلت (III) $[Co(NH_3)_4(ONO)Cl]Cl$

رباعي يودو بلاتينات (II) رباعي امين ثنائي يودو بلاتين (IV) $[Pt(NH_3)_4I_2][PtI_4]$

رباعي كلورو بلاتينات (II) رباعي امين بلاتين (II) $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$

نظريات التآصر في المركبات التناسقية :

تعتبر نظرية السلسلة ونظرية التناسق لفرنر لتفسير بنية المعقدات التناسقية مقدمة بسيطة لفهم التآصر في المركبات التناسقية، تلى ذلك توسعا واهتماما كبيرين نتج عنهما ثلاث نظريات تستعمل في الوقت الحاضر لوصف طبيعة التآصر في المعقدات التناسقية هي:

1- نظرية أصرة التكافؤ Valence Bond Theory (VBT)

2-نظرية المجال البلوري Crystal Field Theory (CFT)

3-نظرية الاوربتال الجزيئي Molecular Orbital Theory (MOT)

نظرية أصرة التكافؤ Valence Bond Theory (VBT) :

تفترض هذه النظرية عملية تكوين المعقد تفاعلا بين قاعدة لويس(الليكند)وحامض لويس(الفلز) حيث يهب الليكند مزدوج الكتروني الى الاوربتال الفارغ في الغلاف الخارجي لذرة الفلز لتكوين آصرة تناسقية بين الليكند والفلز ، وتفسر الشكل الهندسي للمعقدات التناسقيه بناءً على مفهوم التهجين الاوربتالي وتداخل الاوربتالات الذريه .

كيفية حل الاسئله المتعلقه بالموضوع :

1) نكتب الترتيب الالكتروني للفلز المركزي ونمثل اوربيتالاته الخارجيه بمربعات لبيان توزيع الالكترونات الخارجية للايون مع الاخذ بنظرالاعتبار مايلي (لاختصار كتابة الترتيب الالكتروني كاملاً):

الترتيب الالكتروني للغلاف الاخير	الاعداد الذريه	السلسله الانتقاليه
$[Ar]_{18}\ 3d^m\ 4s^n\ 4p^0$	21 → 30	الاولى
$[Kr]_{36}\ 4d^m\ 5s^n\ 5p^0$	39 → 48	الثانيه
$[Xe]_{54}\ 4f^{14}\ 5d^m\ 6s^n\ 6p^0$	72 → 80	الثالثه

وتوزع الالكترونات الموجوده في الغلاف الاخير ns و (n-1)d حسب الترتيب التالي :

↿⇂	↿⇂	↿⇂	↿⇂	↿⇂		↿⇂				
(n – 1)d						ns		np		

☑ بحيث يملأ الغلاف ns اولاً ثم الغلاف (n – 1)d مع الاخذ بعين الاعتبار العناصر الستة المستثناة التاليه ،حيث يملأ الغلاف nS بالكترون واحد وتوزع البقية في الغلاف (n – 1)d لانها تكون اكثر استقراراً عندما تكون اغلفتها الخارجيه نصف مشبعه :

$_{24}Cr$: $[Ar]_{18}\ 3d^5\ 4s^1$ $_{42}Mo$: $[Kr]_{36}\ 4d^5\ 4s^1$ $_{78}Pt$: $[Xe]_{54}\ 4f^{14}\ 5d^9\ 6s^1$

$_{29}Cu$: $[Ar]_{18}\ 3d^{10}\ 4s^1$ $_{47}Ag$: $[Kr]_{36}\ 4d^{10}\ 4s^1$ $_{79}Au$: $[Xe]_{54}\ 4f^{14}\ 5d^{10}\ 6s^1$

2) نجد العدد التأكسدي للذره المركزيه و يطرح من العددالذري للفلز مع الاخذ بنظر الاعتبار ان الفلزالانتقالي عندما يتأين فانه يفقد الالكترونات من الغلاف ns ثم من الغلاف (n-1)d

3) تحدد طبيعة الليكند فيما اذا كان (قويا) ضاغطاً ام ضعيفاً (غير ضاغط) ، راجع الجدول ص 142

☑ (الليكند الضاغط يعمل على اجبار الالكترونات المنفرده في الغلاف الخارجي على ان تزدوج مع بعضها)

وهذا يقتصر على كون الفلز من السلسله الانتقاليه الاولى فقط أما اذا كان الفلز من السلسله الانتقاليه الثانيه والثالثه فأن الالكترونات المنفرده تزدوج مع بعضها بغض النظر عن كون الليكند ضاغطاً ام لا ، (لذلك فأن معقدات السلسلتين الثانيه والثالثه دائماً رباعية التناسق والتهجين dsp^2 والشكل الهندسي مربع مستوي)

4) تقوم الليكندات بمنح المزدوجات الالكترونيه الى الاوربتالات الفارغه في الفلز حسب التسلسل d ثم s ثم p لتكوين اواصر تناسقيه

5) يشتق اسم التهجين للمعقد من عدد ونوع الاوربتالات التي كونت اواصر تناسقيه مع الليكند فقط

6) يكون الايون المعقد من نوع البارا مغناطيسي اذا احتوى ترتيبه الالكتروني (بعد ارتباط الليكند به) على الكترونات منفردة بينما يكون من نوع دايامغناطيسية اذا كان ترتيبه الالكتروني يحتوي على الكترونات مزدوجة فقط .

7) يمكن حساب الزخم المغناطيسي μ الناتج من برم الالكترونات المفرده (للمعقدات البارامغناطيسيه فقط) حسب المعادله :

$$\mu = \sqrt{[e^-(e^- + 2)]}$$

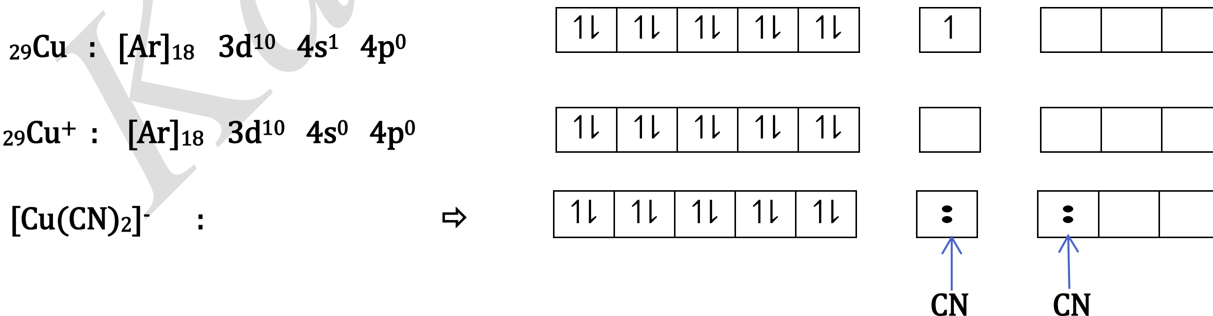
μ : الزخم المغناطيسي بوحدة بورمغنتون (B.M)

e^- : عدد الالكترونات المنفرده

ويستفاد من حساب الزخم المغناطيسي في معرفة التهجين وبالتالي الشكل الهندسي ، حيث ان معرفتنا لقيمة الزخم المغناطيسي تقودنا الى معرفة عدد الالكترونات المنفرده وبالتالي معرفة نوع التهجين ومن ثم الشكل الهندسي .

تمرين (5 - 6) : اعتمادا على VBT بين توزيع الكترونات الفلز والالكترونات الاتية من الليكندات للمعقد : $[Cu(CN)_2]^-$ ؟

الحل /



العدد التناسقي = 2 ، عدد الالكترونات الممنوحه = 4 ، التهجين : نوع sp ، الشكل الهندسي : مستقيم

الصفات المغناطيسيه : دايا لعدم وجود الكترونات منفرده ، الزخم المغناطيسي : $\mu = \sqrt{[0(0+2)]} = 0\ B.M$

تمرين (5 - 7) : لماذا المعقد $[NiCl_4]^{-2}$ بارامغناطيسي بينما المعقد $[PtCl_4]^{-2}$ دايا مغناطيسي ؟ وضح ذلك وفق نظرية آصرة التكافؤ ؟ الحل /

$[NiCl_4]^{-2}$:

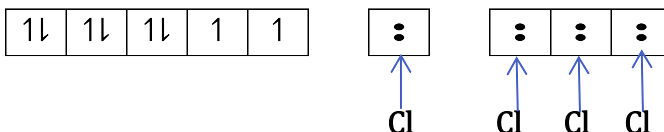
$_{28}Ni$: $[Ar]_{18}$ $3d^8$ $4s^2$ $4p^0$



$_{28}Ni^{+2}$: $[Ar]_{18}$ $3d^8$ $4s^0$ $4p^0$



$[NiCl_4]^{-2}$:



العدد التناسقي = 4 ، عدد الالكترونات الممنوحه = 8 ، التهجين نوع sp^3 ، الشكل الهندسي : هرم

الصفات المغناطيسيه : بارا لوجود الكترونات منفرده ، الزخم المغناطيسي : $\mu = \sqrt{[2\,(2+2)]} = 2.8\ B.M$

$[PtCl_4]^{-2}$:

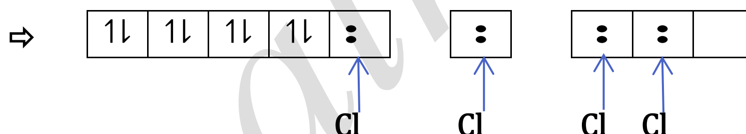
$_{78}Pt$: $[Xe]_{54}$ $4f^{14}$ $5d^9$ $6s^1$ $6p^0$



$_{78}Pt^{+2}$: $[Xe]_{54}$ $4f^{14}$ $5d^8$ $6s^0$ $6p^0$



$[PtCl_4]^{-2}$: ⇨



التهجين نوع : dsp^2 ، الشكل الهندسي : مربع مستوي ، الصفات المغناطيسيه : دايا لعدم وجود الكترونات منفرده

الزخم المغناطيسي : $\mu = \sqrt{[0\,(0+2)]} = 0\ B.M$

تمرين (5 - 8) : اعتماداً على نظرية آصرة التكافؤ VBT ما نوع التهجين والشكل الهندسي والصفة المغناطيسية للمعقدين $[PdCl_4]^{-2}$ و $[Co(H_2O)_4]^{+2}$ ، ثم احسب μ لكل منها ؟

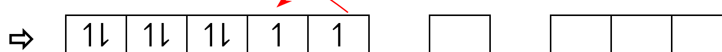
الحل /

$[PdCl_4]^{-2}$:

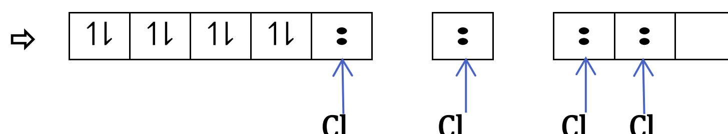
$_{46}Pd$: $[Kr]_{36}$ $4d^8$ $5s^2$ $5p^0$ ⇨



$_{46}Pd^{+2}$: $[Kr]_{36}$ $4d^8$ $5s^0$ $5p^0$ ⇨

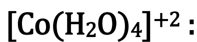


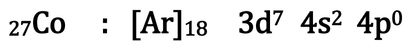
$[PtCl_4]^{-2}$: ⇨



التهجين نوع : dsp^2 ، الشكل الهندسي : مربع مستوي

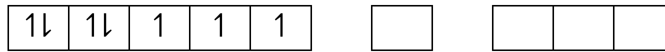
الصفات المغناطيسيه : دايا لعدم وجود الكترونات منفرده ، الزخم المغناطيسي : $\mu = \sqrt{[0\,(0+2)]} = 0\ B.M$

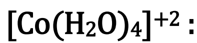


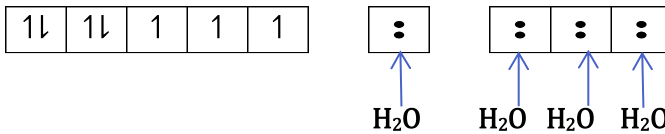












التهجين نوع : sp^3 ، الشكل الهندسي : هرم رباعي الاوجه منتظم

الصفات المغناطيسيه : بارا لوجود الكترونات منفرده ، الزخم المغناطيسي : $\mu = \sqrt{[3\,(3 + 2)]} = 3.87\ B.M$

سؤال (5 - 10): اعتماداً على نظرية آصرة التكافؤ VBT أجب عن الأسئلة الآتية لكل من المركبات التناسقية الاتية :

① $[Ni(dmg)_2]$ ② $[PtCl_4]^{2-}$ ③ $[Pd(CN)_4]^{2-}$ ④ $[Co(CN)_4]^{2-}$ ⑤ $[Cu(NH_3)_4]^{+}$ ⑥ $[CoCl_4]^{2-}$
⑦ $[Zn(CN)_4]^{2-}$ ⑧ $[ZnCl_2(NH_3)_2]$

أ -ما نوع التهجين للذرة المركزية ؟ ب -ما الشكل الهندسي للمعقد ؟ ج -ما الصفة المغناطيسية للمعقد ؟ ولماذا ؟

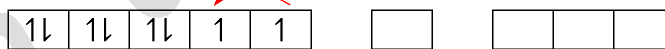
الحل /

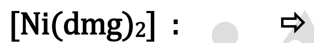


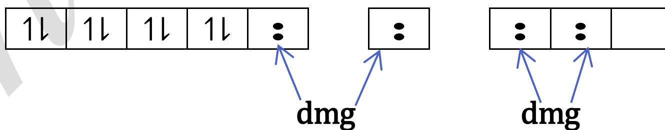












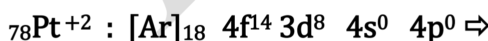
التهجين نوع : dsp^2 ، الشكل الهندسي : مربع مستوي

الصفات المغناطيسيه : دايامغناطيسيه ، الزخم المغناطيسي : $\mu = \sqrt{[0\,(0 + 2)]} = 0\ B.M$



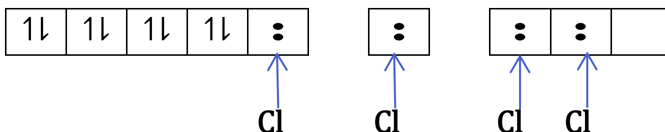








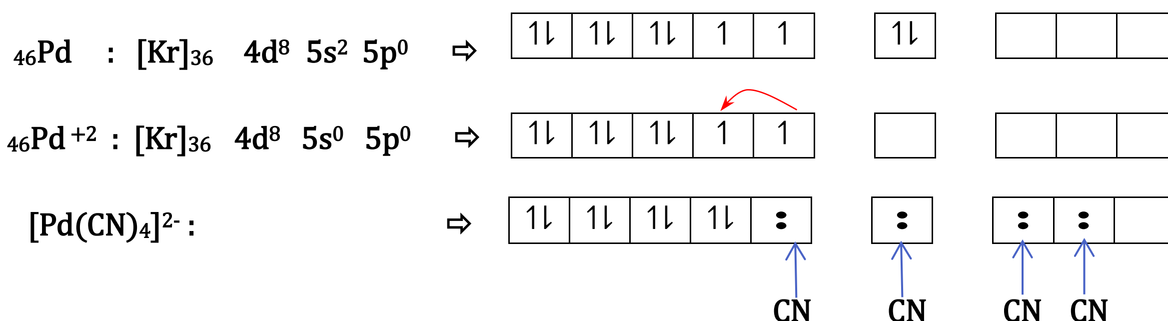




التهجين نوع : dsp^2 ، الشكل الهندسي : مربع مستوي

الصفات المغناطيسيه : دايامغناطيسيه ، الزخم المغناطيسي : $\mu = \sqrt{[0\,(0 + 2)]} = 0\ B.M$

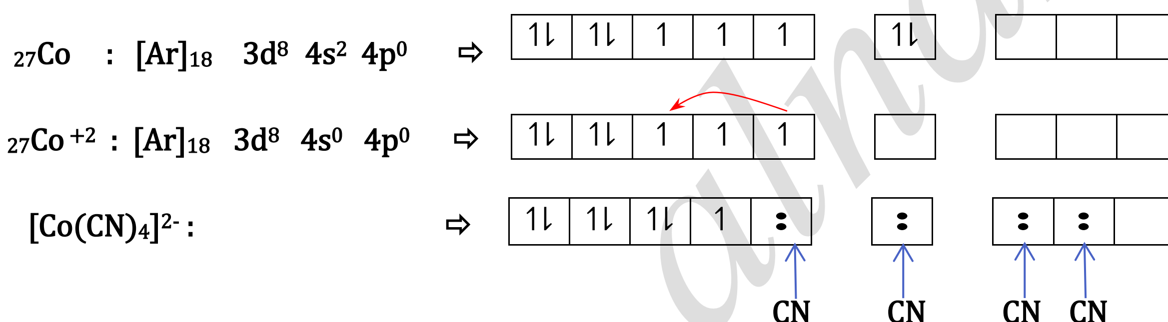
③ $[Pd(CN)_4]^{2-}$:



التهجين نوع : dsp^2 ، الشكل الهندسي : مربع مستوي

الصفات المغناطيسيه : دايامغناطيسيه ، الزخم المغناطيسي : $\mu = \sqrt{[0\,(0 + 2)]} = 0\ B.M$

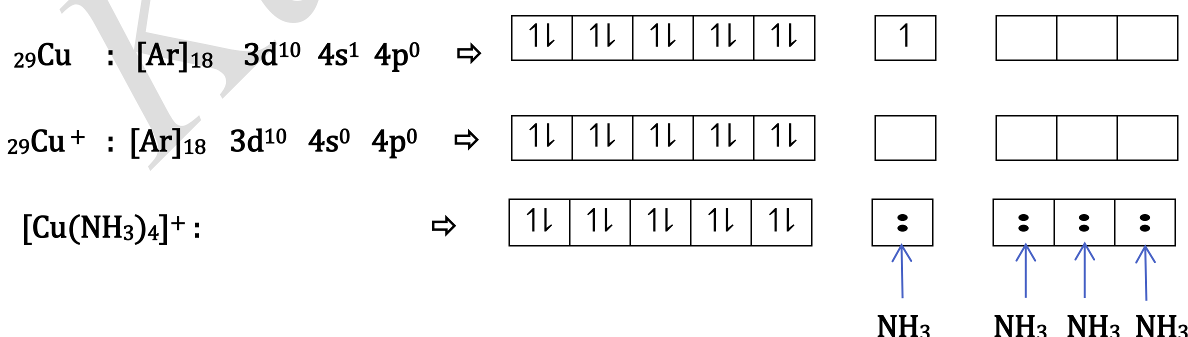
④ $[Co(CN)_4]^{2-}$:



التهجين نوع : dsp^2 ، الشكل الهندسي : مربع مستوي

الصفات المغناطيسيه : بارامغناطيسيه ، الزخم المغناطيسي : $\mu = \sqrt{[1\,(1 + 2)]} = 1.73\ B.M$

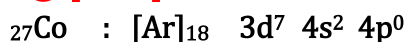
$[Cu(NH_3)_4]^{+}$:

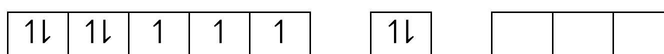


التهجين نوع : sp^3 ، الشكل الهندسي : هرم رباعي الاوجه منتظم

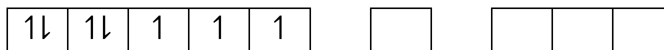
الصفات المغناطيسيه : دايامغناطيسيه ، الزخم المغناطيسي : $\mu = \sqrt{[0\,(0 + 2)]} = 0\ B.M$

⑥ $[CoCl_4]^{2-}$:



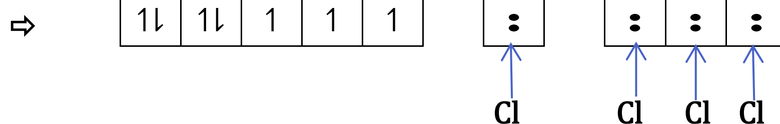








⇨

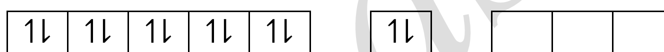


التهجين نوع : sp^3 ، الشكل الهندسي : هرم رباعي الاوجه منتظم

الصفات المغناطيسيه : بارامغناطيسيه ، الزخم المغناطيسي : $\mu = \sqrt{[3\,(3+2)]} = 3.87\ B.M$

⑦ $[Zn(CN)_4]^{2}$:

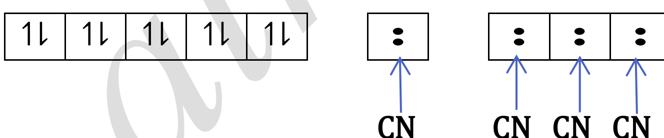










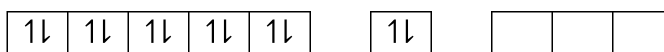


التهجين نوع : sp^3 ، الشكل الهندسي : هرم رباعي الاوجه منتظم

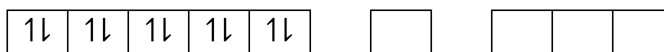
الصفات المغناطيسيه : دايامغناطيسيه ، الزخم المغناطيسي : $\mu = \sqrt{[0\,(0+2)]} = 0\ B.M$

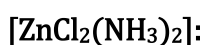
⑧ $[ZnCl_2(NH_3)_2]$:

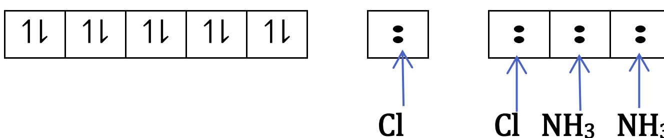






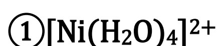






التهجين نوع : sp^3 ، الشكل الهندسي : هرم رباعي الاوجه منتظم ، الصفات المغناطيسيه : دايامغناطيسيه لعدم وجود الكترونات منفرده ، الزخم المغناطيسي : $\mu = \sqrt{[0\,(0+2)]} = 0\ B.M$

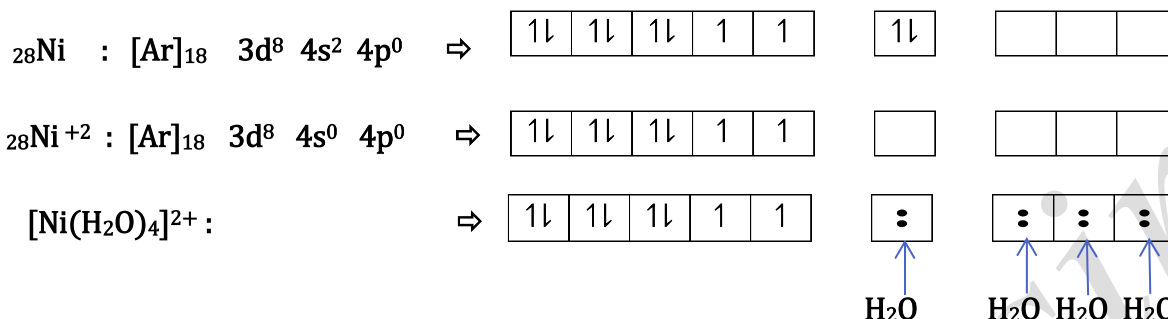
سؤال(5 - 11): اعتمادا على نظرية آصرة التكافؤ VBT ما عدد الالكترونات المنفردة للمركبات التناسقية الآتية ، وما قيمة μ لكلٍ منها ؟


① $[Ni(H_2O)_4]^{2+}$


② $[Ni(NH_3)_4]^{2+}$

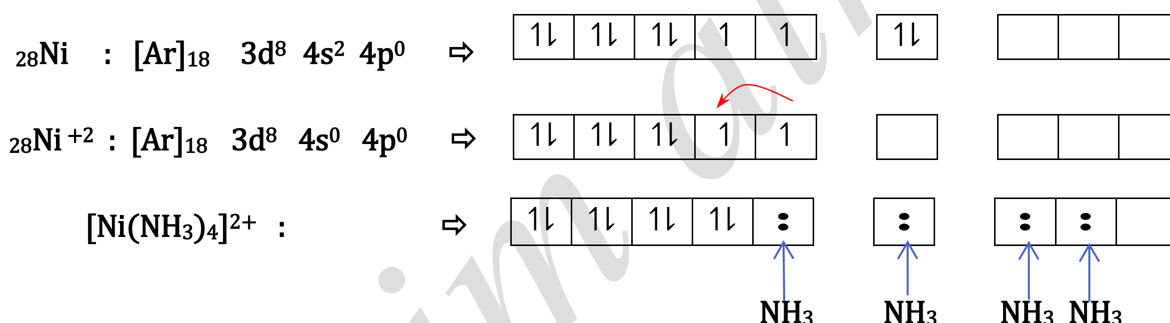
الحل /


① $[Ni(H_2O)_4]^{2+}$:



التهجين نوع : sp^3 ، الشكل الهندسي : هرم رباعي السطوح منتظم ، الصفات المغناطيسيه : بارامغناطيسيه لوجود الكترونات منفرده ، الزخم المغناطيسي : $\mu = \sqrt{[2\,(2\, +\, 2)]} \;=\; 2.82\; B.M$


② $[Ni(NH_3)_4]^{2+}$:



التهجين نوع : dsp^2 ، الشكل الهندسي : مربع مستوي ، الصفات المغناطيسيه : دايامغناطيسيه لعدم وجود الكترونات منفرده ، الزخم المغناطيسي : $\mu = \sqrt{[0\,(\,0\, +\, 2)]} \;=\; 0\; B.M$

سؤال(محذوف): إذا كان الزخم المغناطيسي μ للمركب $[MnL_4]^{-2}$ ، يساوي 5.9 B.M ، وان Mn تكافؤه ثنائي و L احادي المخلب .ما شحنة الليكند و ما نوع التهجين و الشكل الهندسي المتوقع لذلك الايون المعقد اعتمادا على نظرية آصرة التكافؤ ؟

الحل /

الزخم المغناطيسي : $\mu = \sqrt{[e\,(\,e\, +\, 2)]} \;=\; \quad B.M$

$5.9 = \sqrt{[e\,(\,e\, +\, 2)]}$ ⇨ $35 = [e\,(\,e + 2)]$ ⇨ $e^2 + 2e + 35 = 0$

$(e + 7\,)\,(\,e - 5\,) = 0$ ⇨ $e = 5$, -7 (تهمل)

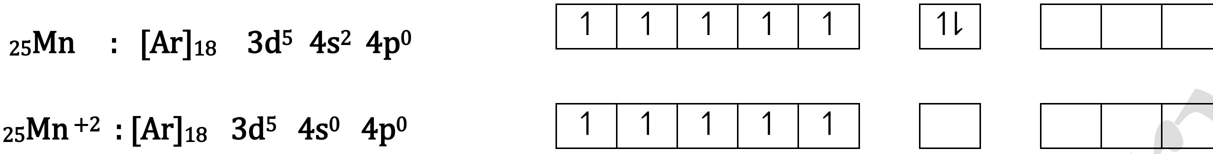
بما ان المنغنيز تكافؤه ثنائي (+2) فأن شحنة الليكند يجب ان تكون -1 لكي تصبح شحنة الايون الكليه -2 « $[MnL_4]^{-2}$

$(+2) + (4\times L) = -2 \quad ⇨ \quad L = -1$

الترتيب الالكتروني للمنغنيز :

$_{25}Mn$: $[Ar]_{18}$ $3d^5$ $4s^2$ $4p^0$

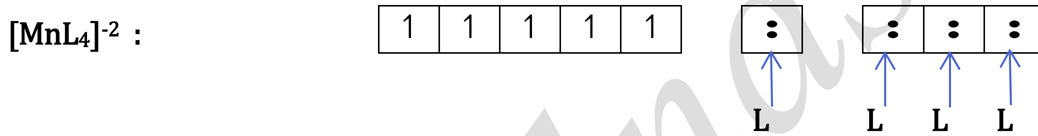
$_{25}Mn^{+2}$: $[Ar]_{18}$ $3d^5$ $4s^0$ $4p^0$



وبما عدد الالكترونات المفرده في الغلاف d هو 5 (بناءً على حسابات العزم) ، هذا يعني ان الليكند L غير ضاغط

وبما ان الليكند احادي المخلب فأن الارتباط يكون كمايلي :

$[MnL_4]^{-2}$:



التهجين نوع : sp^3 ، الشكل الهندسي : هرم رباعي السطوح منتظم

سؤال (5 - 12): لنفرض ان للنيكل (II) في المعقد الايوني $[NiL_4]^{-2}$ الليكند L حيث يمثل ليكند احادي المخلب جد :

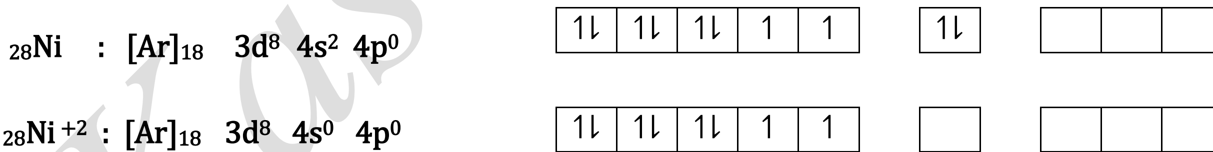
1) شحنة الليكند 2) التهجين للذره المركزيه للمعقد الايوني 3) الزخم المغناطيسي μ ؟

الحل / بما ان النيكل ثنائي (+2) التكافؤ وشحنة الايون الكليه (-2) لذلك فأن شحنة الليكند يجب ان تكون (-1)

$(+2) + (4\times L) = -2 \quad ⇨ \quad L = -1$

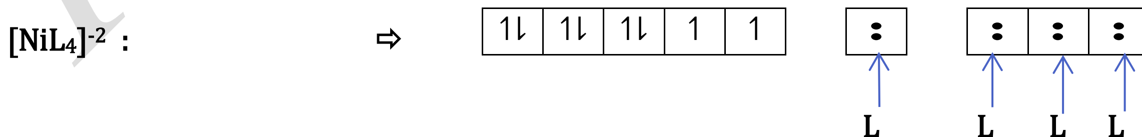
$_{28}Ni$: $[Ar]_{18}$ $3d^8$ $4s^2$ $4p^0$

$_{28}Ni^{+2}$: $[Ar]_{18}$ $3d^8$ $4s^0$ $4p^0$



ملاحظه : لم يرد في السؤال فيما اذا كان الليكند ضاغطاً ام لا ، لذلك سوف نعتبره غير ضاغط

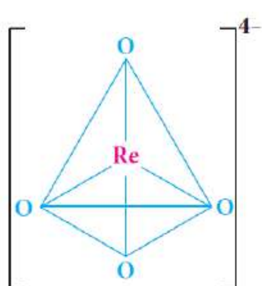
$[NiL_4]^{-2}$: ⇨

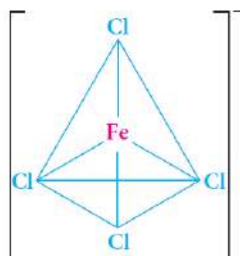


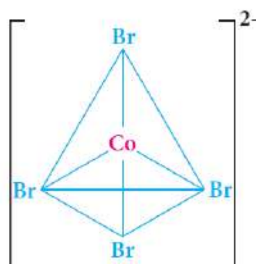
التهجين نوع : sp^3 ، الشكل الهندسي : هرم منتظم ، الصفات المغناطيسيه : بارامغناطيسيه لوجود الكترونات منفرده ، الزخم المغناطيسي : $\mu = \sqrt{[2\,(2\,+\,2)]} \;=\; 2.82\;B.M$

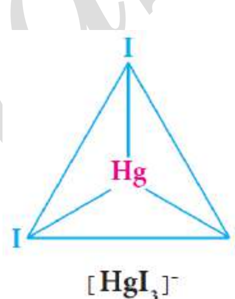
الاعداد التناسقية والاشكال الهندسية المتوقعة :

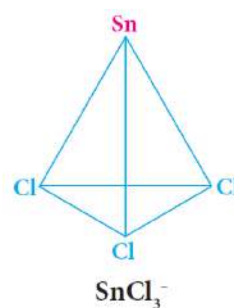
عدد التناسق	الوجود	التهجين	الشكل	الايونات التي تكونه	امثله عليه
2	نادر	sp	خطي	Ag^{+} , Cu^{+2} , Au^{+3}	$[Cu(CN)_2]$
3	نادر	sp^2	مثلث مستوي	Hg^{+2}	$[HgI_3]^-$
4	شائع	sp^3	رباعي الاوجه منتظم	Fe^{+3} , Co^{+2}	$[CoBr_4]^{-2}$, $[FeCl_4]^-$
4	شائع	dsp^2	مربع مستوي	Ni^{+2} , Cu^{+2} , Pd^{+2} , Pt^{+2} , Au^{+3}	$[PtCl_4]^{-2}$, $[Ni(CO)]^{+2}$

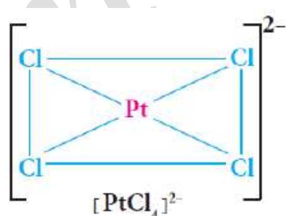


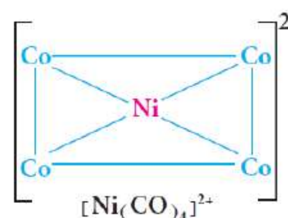


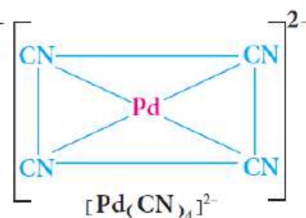








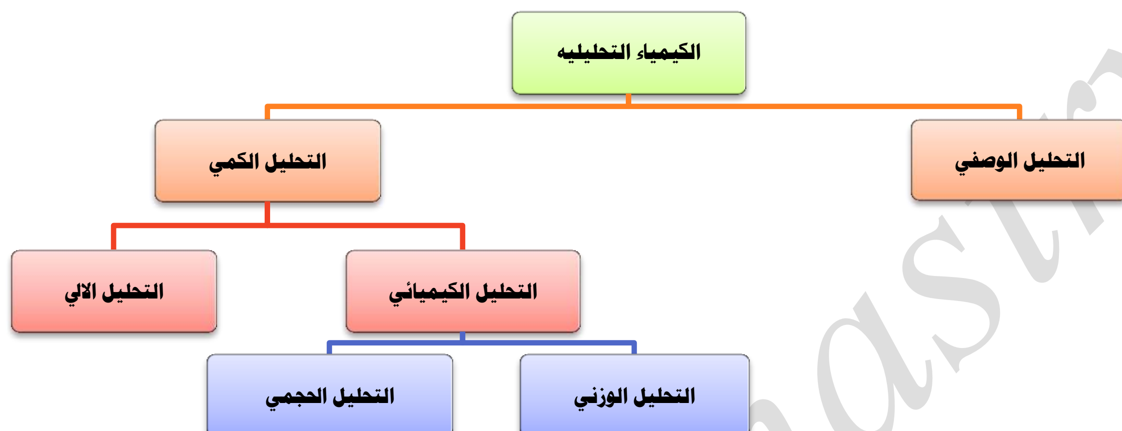




رأسمال الفتى علمه وعدوه جهله

الفصل السادس: طرائق التحليل الكيميائي

تعتبر الكيمياء التحليليه احد اهم الفروع في علم الكيمياء وهي تهتم بتشخيص العينه المراد تحليلها وتعيين محتواها من المكونات وتعتبر عمليات التحليل الكيميائي ذات اهميه كبرى في حياة الانسان لما لها من تطبيقات واسعه في كافة المجالات الصناعيه والبيولوجيه والجيولوجيه والبيئيه والطبيه وفي مجال الغذاء والدواء وفي مجالات اخرى . تصنف الكيمياء التحليليه كمايلي :



التحليل الوصفي (النوعي) Qualitative Analysis :

هو مجموعة من طرائق التحليل الكيميائي و التي يتم فيها الكشف عن المركبات او العناصر الداخلة في تركيب مادة معينة او خليط من المواد (صلبه كانت أم سائله) ولا يتعرض هذا التحليل الى كميات هذه المكونات

تهدف عملية التحليل الوصفي للعينة إلى معرفة هوية مكون واحد أو أكثر من مكونات المادة أو مزيج من المواد أو المحاليل ومعرفة الأسلوب الذي ترتبط به هذه المكونات(العناصر أو مجموعة العناصر)بعضها بالبعض الأخر .تتم عملية تشخيص المادة المراد تحليلها من خلال تحويلها عادة بمساعدة مادة أخرى معروفة التركيب(تدعى الكاشف)بوساطة تفاعل كيميائي إلى مركب جديد ذو خواص معروفة ومميزة .

تتضمن عملية التحليل الوصفي خطوتين :

① فصل الايونات بعضها عن البعض الاخر .

② الكشف عن وجود كل ايون من خلال اجراء تفاعلات كيميائية معروفة .

ولانجاز ذلك قسمت الايونات الموجبه الاكثر شيوعاً الى خمسة مجاميع (الجدول ادناه) تمتاز كل مجموعة منها بأن لها عاملاً مرسباً معيناً تؤدي إضافته (للمحلول الذي يضم مزيج الايونات) إلى ترسيب مجموعة الايونات الخاصة بتلك المجموعة ثم تفصل عن بعضها (بطريقة الترشيح) عن بقية الايونات الأخرى في المزيج بعد الإضافة النظامية للعوامل المرسبة للمجاميع(أي حسب الترتيب)ابتداء من المجموعة الأولى (I) الى المجموعة الرابعة (IV) وتبقى المجموعه الخامسه (V) ذائبه بدون ترسيب و بعد إتمام الفصل يتم الكشف عن كل ايون .

المجاميع الخمسه للايونات الموجبه الشائعة :

مجموعه	الايونات	مصطلح الاختصار	العامل المرسب	صيغة الراسب
I	Ag^+ , Pb^{+2} , Hg^+	فرز	HCl مخفف	كلوريدات
II	Cd^{2+}، Pb^{2+} , Hg^{2+}،Sb^{3+} ،Sn^{2+} As^{3+} ،Cu^{2+} ، Bi^{3+}،	زرنخ بكد رزاق	H_2S بوجود HCl مخفف	كبريتيدات
III A	Al^{3+}،Cr^{3+}،Fe^{3+}	المكر حد	NH_4Cl / NH_4OH	هيدروكسيدات
III B	Co^{2+} , Ni^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}	كوني خامن	H_2S بوجود NH_4Cl / NH_4OH	كبريتيدات
IV	Sr^{2+}، Ca^{2+} , Ba^{2+}	ست كابا	$(NH_4)_2CO_3$ بوجود NH_4Cl / NH_4OH	كاربونات
V	NH_4^+، K^+، Na^+،Mg^{2+}	أمو بوصومغ	لايوجد	تبقى ذائبة

ملاحظه : يصنف ايون الرصاص ضمن المجموعتين IIو I وذلك لكون ذوبانية كلوريد الرصاص كبيرة نسبياً مما يسبب في بعض الاحيان عدم ترسبه بشكل تام عند اضافة حامض HCl المخفف .

كيفية فصل مجاميع الايونات الموجبه عن بعضها :

① يضاف محلول حامض الهيدروكلوريك المخفف إلى مزيج الايونات فتنفصل ايونات المجموعة (I) من محلول المزيج، على شكل راسب لكلوريدات هذه العناصر وتفصل بعملية الترشيح

② يمرر غاز كبريتيد الهيدروجين على الراشح (الذي يحوي ايونات المجاميع الاخرى) لترسيب وفصل ايونات المجموعة (II) على شكل كبريتيدات وتفصل بالترشيح

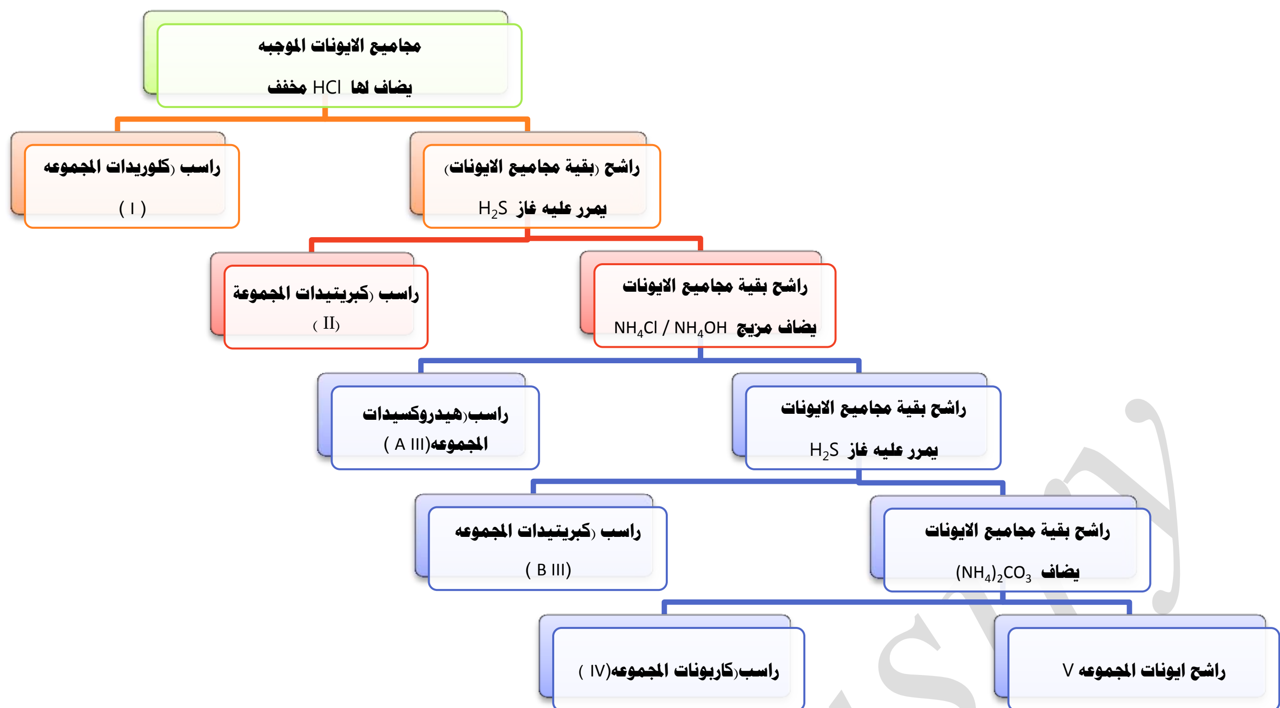
③ يضاف محلول لمزيج من كلوريد الامونيوم ومحلول هيدروكسيد الامونيوم إلى الراشح الناتج فتنفصل ايونات المجموعه (III A) على هيئة هيدروكسيدات وتفصل بالترشيح

④ يمرر غاز كبريتيد الهيدروجين مره اخرى على الراشح فتترسب ايونات المجموعه (III B) على هيئة كبريتيدات وتفصل بالترشيح

⑤ نضيف كاربونات الامونيوم الى الراشح فتترسب ايونات المجموعه (IV) على هيئة كاربونات

⑥ يحتوي الراشح المتبقي على ايونات المجموعه (V) والتي تبقى ذائبة فيه بدون ترسيب

بعد اتمام عملية فصل الايونات الموجبة حسب مجاميعها يتم التعامل مع الرواسب الناتجة لكل مجموعة لغرض إكمال عملية التحليل من خلال الكشف عن وجود كل ايون من عدمه في كل مجموعة .والمخطط ادناه يوضح عملية الفصل



تجربة عملية لفصل وتحليل ايونات المجموعة الأولى :

يتم ترسيب المجموعة الاولى على هيئة كلوريدات باضافة حامض HCl المخفف و يتم الكشف عن كل ايون بالشكل التالي :

① نضيف الماء المغلي الى مزيج الرواسب فيذوب كلوريد الرصاص بينما لا يذوب كلوريد الزئبق وكلوريد الفضة ويتم فصله بعملية الترشيح ،

ويتم الكشف عن وجود الرصاص في الراشح باضافة كاشف كرومات البوتاسيوم يتكون راسب اصفر من كرومات الرصاص :



$$PbCl_2 + K_2CrO_4 \rightarrow PbCrO_4\downarrow + 2KCl$$

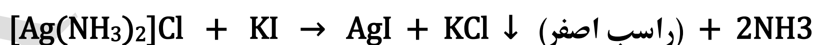
②يضاف محلول الامونيا المخفف الى الراسب المتبقي فيذوب كلوريد الفضة مكونا معقد ذائب من كلوريد الفضة الامونياكي يفصل بالترشيح ويمكن التاكد من وجوده باضافة حامض النتريك المخفف ليعطي راسباً ابيض او باضافة يوديد البوتاسيوم فيتكون راسباً اصفر :



$AgCl + 2NH_3 \rightarrow [Ag(NH_3)_2]Cl$ (معقد كلوريد الفضة الامونياكي)



$[Ag(NH_3)_2]Cl + 2HNO_3 \rightarrow AgCl\downarrow$ (راسب ابيض) $+ 2NH_4NO_3$



$[Ag(NH_3)_2]Cl + KI \rightarrow AgI + KCl\downarrow$ (راسب اصفر) $+ 2NH_3$

③اما كلوريد الزئبق فيتفاعل مع محلول الامونيا المضاف ليتحول الى مزيج غير ذائب(راسب) ذو لون اسود دلالة على وجود الزئبق :

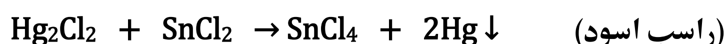


$Hg_2Cl_2 + 2NH_3 \rightarrow Hg(NH_2)Cl\downarrow$ (راسب ابيض)$+ Hg\downarrow$(راسب اسود) $+ NH_4Cl$

ثم نضيف الماء الملكي فيتحول الى كلوريد الزئبقيك وهو ملح ذائب يمكن الكشف عن وجوده باضافة محلول كلوريد القصدير فيتحول الى راسب ابيض يتحول تدريجيا الى راسب اسود :



$2HgCl_2 + SnCl_2 \rightarrow SnCl_4 + Hg_2Cl_2\downarrow$ (راسب ابيض)



$Hg_2Cl_2 + SnCl_2 \rightarrow SnCl_4 + 2Hg\downarrow$ (راسب اسود)

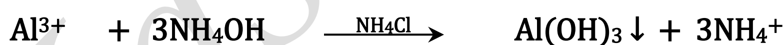
مخطط يوضح عملية فصل ايونات المجموعه(I) :

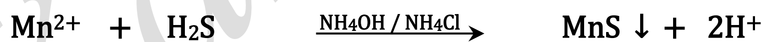
- Ag^{+} , Pb^{+2} , Hg^{+} — نضيف HCl مخفف
- راسب ابيض من : $AgCl$, $PbCl_2$, Hg_2Cl_2 — نضيف اليه ماء ساخن
  - راشح $PbCl_2$ — نضيف اليه K_2CrO_4
    - راسب اصفر ($PbCrO_4$) + 2KCl
  - راسب ابيض : $AgCl$, Hg_2Cl_2 — نضيف اليه NH_3/H_2O
    - راشح(معقد ذائب) $[Ag(NH_3)_2]Cl$
      - بأضافة $2HNO_3$ يتكون راسب ابيض $AgCl$ + $2NH_4NO_3$
      - بأضافة KI يتكون راسب اصفر AgI + KCl + $2NH_3$
    - راسب اسود Hg & راسب ابيض $Hg(NH_2)Cl$
      - بأضافة $3HCl + HNO_3$ (الماء الملكي) يتكون $HgCl_2$ ذائب
      - بأضافة $SnCl_2$ يتكون راسب ابيض Hg_2Cl_2 ثم يتحول الى راسب اسود $2Hg\downarrow$

تمرين (6 - 1) : أكمل المعادلات الاتية (ثم وازنها) :


$$Hg_2^{+2} + 2HCl_{(مخفف)} \longrightarrow Hg_2Cl_2\downarrow + 2H^{+}$$


$$2Bi^{3+} + 3H_2S \xrightarrow{HCl\ مخفف} Bi_2S_3\downarrow + 6H^{+}$$


$$Al^{3+} + 3NH_4OH \xrightarrow{NH_4Cl} Al(OH)_3\downarrow + 3NH_4^{+}$$


$$Mn^{2+} + H_2S \xrightarrow{NH_4OH / NH_4Cl} MnS\downarrow + 2H^{+}$$

سؤال(6 - 1): كيف يمكن الفصل بين الايونات الموجبة الاكثر شيوعا ؟

الحل / في المخطط اعلاه

سؤال(6 - 2): عدد الايونات الموجبة المصنفة ضمن المجموعة الثانية مع ذكر العامل المرسب لها، ثم بين كيف يمكن فصل ايون النحاس عن ايون الحديديك عند وجودهما في نفس المحلول ؟

الحل / الشطر الاول من السؤال جوابه في الجدول اعلاه . اما فصل ايون النحاس Cu^{+2} عن ايون الحديد الثلاثي، فيتم بامرار غاز كبريتيد الهيدروجين H_2S ، على المحلول المحمض لهذين الايونين بحامض الهيدروكلوريك HCl حيث يترسب النحاس

على هيئة CuS بينما لا يترسب ايون Fe^{+3} لانه من ايونات المجموعة الثالثةA) وبعد ذلك يفصل راسب كبريتيد النحاس على المحلول بعملية الترشيح كما في المعادلة :

$$Cu^{2+} + H_2S \xrightarrow{\text{HCl مخفف}} CuS + 2H^+$$

سؤال(6 - 3) : اكمل التفاعلات الاتية مع ذكر صفات النواتج في كل مما ياتي :

① $PbCl_2 \xrightarrow{\text{K2CrO4 وماء مغلي}} PbCrO_4 \downarrow$ (راسب اصفر)

② $AgCl \xrightarrow{NH_3} [Ag(NH_3)_2]Cl \xrightarrow{HNO_3} AgCl$ (راسب ابيض)

③ $Hg_2^{+2} \xrightarrow{\text{HCl مخفف}} Hg_2Cl_2 \downarrow \xrightarrow{NH_3} Hg(NH_2)Cl \downarrow + Hg \downarrow \xrightarrow{\text{ماء ملكي}} HgCl_2 \xrightarrow{SnCl_2} Hg_2Cl_2 \downarrow \xrightarrow{SnCl_2} 2Hg \downarrow$

سؤال(6 - 4) : كيف يمكن الفصل بين ايوني Hg_2^{+2} و Hg^{+2} ؟

الحل /وذلك باضافة محلول حامض الهيدروكلوريك المخفف حيث يتفاعل مع ايون الزئبق (I) مكوناً راسباً ابيض من كلوريد الزئبق (I)كما مبين في المعادلة الاتية :

$$Hg_2^{+2} \xrightarrow{HCl} Hg_2Cl_2 \downarrow$$

ولايتفاعل ايون الزئبق (II) مع الحامض ولذلك يبقى ذائباً في المحلول . ويفصل الراسب الناتج عن المحلول بالترشيح

سؤال اثرائي : كيف يمكن الفصل بين ايونات الزرنيخ وأيون الالمنيوم وايون الصوديوم ؟

الحل / بما ان ايون الزرنيخ يصنف ضمن المجموعة (II) ويصنف ايون الالمنيوم ضمن المجموعة (III A) اما ايون الصوديوم فيصنف ضمن المجموعة الخامسة ، لذلك يتم الفصل بينها حسب الاضافة النظامية للعوامل المرسبة لهذه المجاميع وكالاتي :

اولا / يحمض المزيج بحامض الهيدروكلوريك المخفف ثم يمرر العامل المرسب للمجموعة الثانية وهو كبريتيد الهيدروجين فيتفاعل مع ايون الزرنيخ ويتكون راسب من كبريتيد الزرنيخ يفصل بالترشيح :

$$2As^{3+} + 3H_2S \rightarrow As_2S_3 + 6H^+$$

ثانيا / يضاف العامل المرسب للمجموعة (III A) وهو هيدروكسيد الامونيوم بوجود كلوريد الامونيوم فيتفاعل مع ايون الالمنيوم و يتكون راسب من هيدروكسيد الالمنيوم يفصل بالترشيح :

$$Al^{3+} + 3NH_4OH \xrightarrow{NH_4Cl} Al(OH)_3 + 3NH_4^+$$

ثالثا / المتبقي في الراشح هو ايون الصوديوم يبقى ذائبا بدون ترسيب .

سؤال اثرائي : كيف يمكن الفصل بين ايون الرصاص وايون الفضة من محلول يحتويهما ؟

الحل / بما ان ايون الرصاص وايون الفضة يصنفان ضمن المجموعة الاولى لذلك يتم فصلهما عن المحلول وذلك بترسيبهما على هيئة كلوريدات باضافة حامض الهيدروكلوريك المخفف ثم نقوم بفصلهما وذلك باضافة الماء المغلي للراسب فيذوب كلوريد الرصاص بينما لا يتاثر كلوريد الفضة ويفصل كلوريد الفضة بالترشيح .

سؤال اثرائي : لديك محلول يحتوي على ايونات النحاس والالمنيوم وايون الامونيوم كيف يمكنك الفصل بينهم ؟

الحل / بما ان ايون النحاس يصنف ضمن المجموعة الثانية وايون الالمنيوم ضمن المجموعة الثالثة A وايون الامونيوم يصنف ضمن المجموعة الخامسة لذلك يمكن الفصل بينها حسب الاضافة النظامية وكالاتي :

①يضاف العامل المرسب للمجموعة الثانية وهو غاز H_2S بوجود حامض HCl المخفف فيتفاعل مع ايون النحاس ويرسبه على هيئة كبريتيد النحاس ويفصل عن المحلول بطريقة الترشيح

②يضاف العامل المرسب للمجموعة الثالثة A وهو هيدروكسيد الامونيوم مع كلوريد الامونيوم فيتفاعل مع الالمنيوم ويرسبه على هيئة هيدروكسيد الالمنيوم يفصل عن المحلول بطريقة الترشيح

③يبقى ايون الامونيوم في المحلول لوحده بعد ترسيب كل من ايون النحاس وايون الالمنيوم

مثال (6 - 1) : كيف يمكن الفصل بين ايونات الفضة والكادميوم والحديد(II) ؟

سؤال اثرائي : محلول يحتوي على ايون الزئبق الاحادي وايون الفضة فكيف تفصلهما وكيف تكشف عن وجودهما ؟

التحليل الكمي Quantitative Analysis :

تهدف عملية التحليل الكمي إلى الحصول على معلومات تخص كمية المكون(المادة المراد تحليلها) في كمية معينة من النموذج ومثال ذلك تعيين النسبة المئوية للحديد في نموذج صخري . ويمكن إنجاز ذلك بإجراء عمليتي قياس :

① قياس كمية النموذج الكليه ② قياس كمية المكون في النموذج .

والأمثلة على الكميات التي يتم قياسها هي الكتلة أو الحجم أوالشدة اللونية أو الامتصاصية أوكمية الكهربائية وغير ذلك .و سنركز على القياسات التي تتضمن كمية المادة بدلالة عدد المولات وعدد المكافأت الغرامية والكتلة والحجم.

سؤال / ماهي الخطوات التي تسبق عملية التحليل الكمي ؟

الجواب / ①النمذجة : اي طريقة الحصول على نموذج يمثل العينة بشكل صحيح خصوصا اذا كانت غير متجانسة

②اعداد النموذج : ويشمل ذلك طحن ومزج ومجانسة النموذج الصلب والتخلص من الرطوبة الموجودة فيه

③التعبير عن كمية المكون المراد تقديره بدلالة كمية النموذج لذلك من الضروري معرفة كتلة وحجم النموذج بشكل دقيق

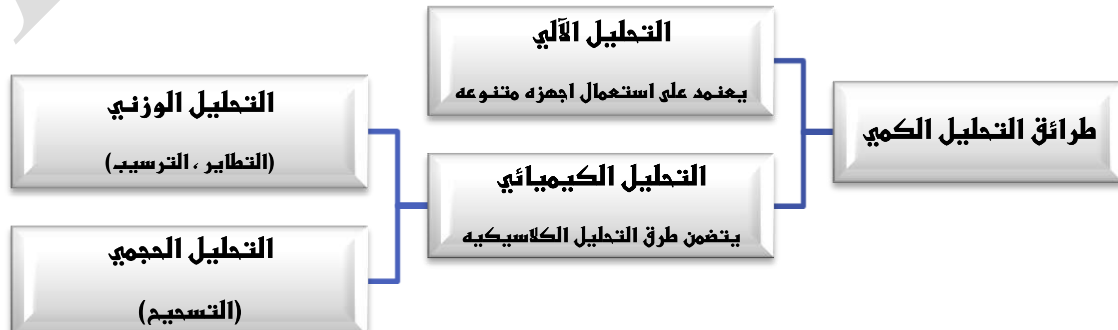
④اذابة النموذج : باستعمال مذيب مناسب يذيب جميع اجزاء النموذج وليس المادة المراد تقديرها فقط

⑤فصل المواد المتداخلة لان وجودها يؤثر على امكانية التقدير المباشر للمكونات

سؤال / ماهي العوامل التي يَعتَمِد عليها اختيار طريقة مناسبة في التحليل الكمي ؟

الجواب / ① السرعة في انجاز التحليل ② ملائمتها ودقتها ③ توفر المستلزمات من ادوات واجهزة ④ عدد النماذج المراد تحليلها ⑤الكمية المتوفرة من النموذج ⑥ تركيز المكون المراد تقديره في النموذج ⑦ كلفة عملية التحليل .

يقسم التحليل الكمي كمايلي :



التحليل الوزني Gravimetric Analysis :

تعتمد على عزل وقياس كتلة مادة(ذات تركيب كيميائي معلوم) بشكل نقي وكمي (أي عدم حصول خساره أو زياده في الوزن) عن كتلة معلومة من العينة المراد تقديرها ، حيث يحول المكون المراد تقديره في العينة الى مركب نقي ومستقر كيميائيا ذو هيئة أو صيغة قابلة للوزن بشكل دقيق ومن ثم حساب كتلة المكون بسهولة من معرفة الصيغة الكيميائية لذلك المركب . ويمكن انجاز العزل بعدة طرق :



طرائق التطاير Volatilization Methods :

تعتمد على ازاحة المكون المتطاير (الذي يتحول الى حالة غازية أو بخارية) الموجود في العينة ومن ثم ايجاد كتلته بطريقة مباشرة او غير مباشرة و يمكن عمل ذلك أما بوساطة عملية الحرق البسيطة(التسخين الى درجات حرارية عالية) أو معاملة العينة مع كواشف كيميائية تحول جميع أجزاء العينة إلى حالة متطايرة عدا المكون المراد تحليله .

يمكن اجراء التطاير بطريقتين :

① **طريقة التطاير المباشره :** تعتمد على إزاحة المكون المتطاير (المراد قياسه) والموجود في العينه في وسط مغلق ومن ثم امتصاصه في وسط مناسب وايجاد كتلته حسب العلاقه التاليه :

كتلة المكون المتطاير = كتلة الوسط بعد الامتصاص – كتلة الوسط قبل الامتصاص

فمثلاً يمكن تعيين النسبة المئوية لماء التبلور في ملح كلوريد الباريوم المائي $BaCl_2.2H_2O$ وذلك بتسخين كتلة معلومة من العينة في وسط مغلق ومن ثم امتصاص بخار الماء المتطاير في وسط مناسب ثم ايجاد كتلته حسب العلاقه اعلاه .



$$BaCl_2.2H_2O \xrightarrow{\text{تسخين}} BaCl_2 + 2H_2O\uparrow$$

و كمثال آخر يمكن تحليل محتوى ثنائي أوكسيد الكربون في عينة من كاربونات الكالسيوم $CaCO_3$ وزنيا وذلك بمفاعلة العينة مع حامض الهيدروكلوريك :



$$CaCO_3 + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + CO_2\uparrow + H_2O$$

وبعد ذلك يتم امتصاص غاز CO_2 المتطاير بوسطٍ مناسب(مثل قطعة من الاسبستوس المشبعة بمحلول هيدروكسيد الصوديوم)بعد إمرار الغاز المتحررعلى مادة مجففة(ساحبة للرطوبة)لإزالة الرطوبة ثم إيجاد كتلة CO_2 من الزيادة الحاصلة في كتلة الوسط الماص .

② **طريقة التطاير الغير المباشره :** تعتمد على ازاحة المكون المتطاير (المراد قياسه) والموجود في العينه في وسط مفتوح وايجاد كتلته حسب العلاقه التاليه :

كتلة المكون المتطاير = كتلة العينه قبل التسخين – كتلة العينه بعد التسخين

فمثلاً يمكن تعيين النسبة المئوية لماء التبلور في ملح كلوريد الباريوم المائي $BaCl_2.2H_2O$ وذلك بتسخين كتلة معلومة من العينة في وسط مفتوح ثم ايجاد كتلته حسب العلاقه اعلاه .

ملاحظه :

①يجب كتابة معادلة بسيطة متوازنة تربط بين العنصر ومركبه المتطاير حسب المعطى في السؤال

② يمكن ايجاد النسبه المئويه لمكون معين (سواء كان مركب او عنصر) كمايلي : (يجب ان تكون الوحدات الوزنيه متجانسه)

$$\% \text{المكون} = \frac{m_{\text{المكون}}}{m_{\text{العينه}}} \times 100\,\%$$

③ يمكن ايجاد كتلة اى عنصر في عينه معلومه الكتله باستخدام العلاقه ادناه بعد ايجاد كتلة المكون (المركب) بالغرام لأن الكتله الموليه بوحدة g / mol :

$$\frac{m_{\text{العنصر}}}{M_{\text{العنصر}}} = \frac{m_{\text{المركب}}}{M_{\text{المركب}}}$$

تمرين (6 - 2) : تم تحليل سبيكة النيكروم(سبيكة مكونة من عنصرين اساسيين هما النيكل والكروم اضافة الى كمية قليلة جداً من الكاربون)وزنياً بطريقة التطاير وذلك بحرق 1.4 g منها بوجود الاوكسجين .وقد وجد ان كتلة غاز ثنائي اوكسيد الكاربون المتحرر الذي تم جمعه بعد انتهاء عملية الحرق كانت تساوي 2.2mg احسب النسبة المئوية لعنصر الكاربون في السبيكة ؟

الحل /

$$\frac{m_C}{M_C} = \frac{m_{CO_2}}{M_{CO_2}} \Rightarrow \frac{m_C}{12} = \frac{2.2}{44} \Rightarrow m_C = 0.6\ mg \xrightarrow{\div 1000} 0.0006\ g$$

$$\% C = \frac{m_C}{m_{\text{العينه}}} \times 100\,\% \Rightarrow \% C = \frac{0.0006}{1.4} \times 100\,\% \Rightarrow \% C = 0.043\,\%$$

سؤال (6 - 7): عند حرق 5.7 mg من مركب عضوي نتج 14.4 mg من غاز ثنائي اوكسيد الكاربون و 2.5 mg من بخار الماء احسب النسبة المئوية للكاربون و الهيدروجين في المركب ؟

الحل /

$$\frac{m_C}{M_C} = \frac{m_{CO_2}}{M_{CO_2}} \Rightarrow \frac{m_C}{12} = \frac{14.41}{44} \Rightarrow m_C = 3.94\ mg$$

$$\% C = \frac{m_C}{m_{\text{العينه}}} \times 100\,\% \Rightarrow \% C = \frac{3.94}{5.71} \times 100\,\% \Rightarrow \% C = 68.9\,\%$$

$$\frac{m_{H_2}}{M_{H_2}} = \frac{m_{H_2O}}{M_{H_2O}} \Rightarrow \frac{m_{H_2}}{2} = \frac{2.5}{18} \Rightarrow m_{H_2} = 0.28\ mg$$

$$\% H_2 = \frac{m_H}{m_{\text{العينه}}} \times 100\,\% \Rightarrow \% H_2 = \frac{0.28}{5.71} \times 100\,\% \Rightarrow \% H_2 = 4.9\,\%$$

طرائق الترسيب Precipitation Methods :

هي مجموعة من طرائق التحليل الوزني تعتمد على تحويل المكون المراد تقديره في العينة الى مركب نقي ومستقر كيميائيا ذو صيغة كيميائية معلومة قابلة للوزن عن طريق تفاعلات الترسيب .

تتضمن طرائق التحليل الوزني المعتمد على تفاعلات الترسيب عدد من الخطوات وهي :

① اذابة كتلة معلومة ومضبوطة(موزونه بدقه) من العينه بمذيب مناسب .

② ترسيب المكون (المراد تقديره) من محلول العينة على هيئة مركب شحيح الذوبان في الماء (راسب)وبصيغة كيميائية معلومة تدعى صيغة الراسب (الترسيب) وذلك بمفاعلته مع كاشف كيميائي مناسب يدعى العامل المرسب .

③ فصل وعزل الراسب المتكون بطريقة الترشيح .

④ غسل الراسب بمحلول غسيل مناسب لغرض التخلص الملوثات العالقة على سطحه وبشروط : ان لا تذيب الراسب وتساعد على ذوبانية الملوثات فقط ، عدم تكوين مركبات متطايره مع الراسب ، ان يكون سائل الغسل سهل التطاير .

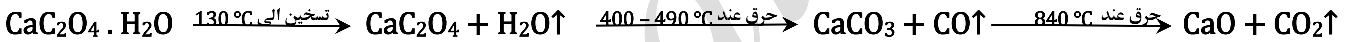
⑤ تجفيف الراسب أي تحويل صيغة الترسيب (الصيغة الكيميائية للراسب المتكون) الى صيغة وزنية ملائمة و يتم ذلك بطريقتين :

أ) التسخين لدرجات حراره معتدله حيث تؤدي ارتفاع درجة الحرارة الى التخلص من الرطوبة الموجودة في الراسب فقط :



$CaC_2O_4 . H_2O$ (صيغة الراسب) $\xrightarrow{\text{تسخين الى } 130\,°C}$ CaC_2O_4 (صيغه وزنيه) + $H_2O\uparrow$

ب) عملية الحرق أو التسخين لدرجات حراريه عاليه حيث تؤدي اضافة التخلص من الماء الموجود في الراسب الى تفكك الراسب :



$$CaC_2O_4 . H_2O \xrightarrow{\text{تسخين الى } 130\,°C} CaC_2O_4 + H_2O\uparrow \xrightarrow{\text{حرق عند } 400-490\,°C} CaCO_3 + CO\uparrow \xrightarrow{\text{حرق عند } 840\,°C} CaO + CO_2\uparrow$$

⑥ وزن الراسب وايجاد كتلته بشكل دقيق .

سؤال / ما هي العوامل التي تؤدي الى نجاح عملية التحليل الوزني والحصول على نتائج دقيقة بطريقة الترسيب ؟

① ان يكون الراسب المتكون ذو قابلية ذوبان قليلة . لضمان عدم حصول خسارة للمكون المراد تقديرة عند جمعه بعملية الترشيح

② ان يتمتع الراسب بصفات فيزيائية مناسبة تمكن من فصله عن محلول الترسيب بشكل كمي ومن ثم غسله للتخلص من الملوثات

③يجب ان تكون هناك امكانية لتحويل الراسب الى مادة نقية وذات صيغة كيميائية معلومة وثابتة .

سؤال / ماهي الصفات الفيزيائيه التي يجب ان تتمتع بها دقائق الر اسب ؟

ان يكون الراسب بلوريا ودقائقه ذات حجم كبير نسبيا لانها اقل عرضة للتلوث ولا تمر من خلال ورق الترشيح ولا تتاثر بعملية غسل الراسب .

قابلية فصل الراسب المتكون بالترشيح ونقاوته :

تعتمد عملية فصل الراسب عن محلول الراسب على حجم دقائق الراسب فالراسب اذا كانت دقائقه كبيرة يمكن ان تفصل بسهوله وبسرعة اما اذا كانت دقائقه صغيرة فيحتاج لفصلها استخدام اوساط ترشيح ذات مسامات صغيرة لفصل الراسب الامر الذي يؤدي الى صعوبة وبطئ في عملية الترسيب كما ان دقائق الراسب ذات الحجم الكبير تكون اقل عرضة للتلوث من محيط الراسب .

العوامل المؤثرة على حجم دقائق الراسب :

①طبيعة الراسب وتركيبه الكيميائي : فبعض المواد تميل الى تكوين راسب بلوري مثل $BaSO_4$ بينما $AgCl$ لا ، تحت نفس الظروف

② ذوبانية الراسب : فالرواسب ذات الذوبانية العالية نسبيا في محيط الترسيب تميل الى تكوين رواسب بلورية والعكس صحيح

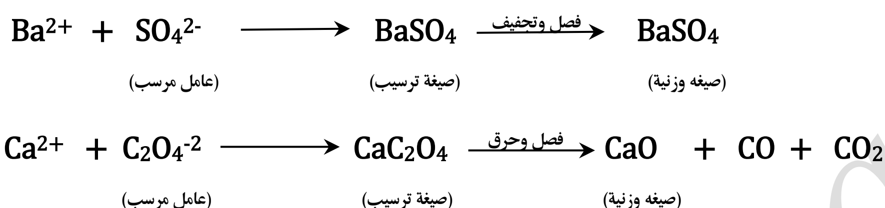
③درجة الحرارة : اجراء عملية الترسيب في درجات الحرارة العالية يؤدي الى تكوين رواسب متبلورة بسبب زيادة ذوبانية معظم الرواسب اثناء عملية الترسيب ويعني ذلك بطئ الترسيب واتاحة الوقت اللازم لبناء بلورات

④تركيز المواد التي تشترك في عملية الترسيب : يفضل اجراء الترسيب في محاليل مخففة مع اضافة محلول العامل المرسب ببطء والتحريك المستمر لمحلول الترسيب لاتاحة الوقت الكافي لبناء بلورات الراسب والحصول على راسب متبلور

التركيب الكيميائي للراسب والحسابات في التحليل الكمي الوزني :

ان الخطوة النهائية في عملية التحليل الوزني بطريقة الترسيب هي عملية وزن الراسب (صيغة الترسيب) بشكل دقيق وهي في الواقع لاتمثل الكتلة النهائية للمكون المراد تقديره بل لمادة اخرى تحوي هذا المكون في تركيبها تعرف ب (الصيغ الوزنيه)

مثل :



ملاحظه : المقصود بصيغة الترسيب : هي صيغة المركب الناتج بعد ترسيب المكون المراد تقديره بعامل مرسب مناسب أما المقصود بالصيغة الوزنية : فهي صيغة المركب (الذي يحتوي على المكون المراد تقديره) والناتج بعد عملية الفصل او التجفيف او الحرق لصيغة الترسيب . ومن الممكن ان تكون صيغة الترسيب هي نفسها الصيغه الوزنيه احيانا.

يمكن ايجاد كتلة المكون اذا علمنا كتلة الصيغه الوزنيه حسب العلاقه :

$$\frac{m_{\text{المكون}}}{m_{\text{الصيغه الوزنيه}}} = \frac{M_{\text{المكون}}}{M_{\text{الصيغه الوزنيه}}}$$

وتدعى النسبه بين الكتله الموليه للمكون الى الكتله الموليه للصيغه الوزنيه بالمعامل الوزني (gravimetric factor) G_f على شرط ان تحتوي كلتا الصيغتين على نفس العدد من ذرات العنصر أو جزيئات المكون المراد تقديره (وهو خالي من الوحدات) :

$$G_f = \frac{a}{b} \times \frac{M_{\text{المكون}}}{M_{\text{الصيغه الوزنيه}}}$$

حيث a,b اصغر الاعداد التي تجعل كلا الصيغتان تحويان نفس العدد من ذرات المكون المراد تقديره .

وعليه يمكن ايجاد كتلة المكون حسب العلاقه :

$$m_{\text{المكون}} = G_f \times m_{\text{الصيغه الوزنيه}}$$

ثم يمكن ايجاد النسبه المئويه للمكون كما مر بنا سابقاً في التطاير :

$$\%\ \text{المكون} = \frac{m_{\text{المكون}}}{m_{\text{العينه}}} \times 100\ \%$$

تمرين (6 - 3) : أكمل الجدول الاتي :

المعامل الوزني G_f	الصيغه الوزنيه	المكون المراد تقديره
$G_f = \frac{1}{1} \times \frac{M_I}{M_{AgI}} \Rightarrow G_f = \frac{127}{235} = 0.54$	AgI	I
$G_f = \frac{1}{1} \times \frac{M_{Ni}}{M_{Ni(C_4H_7N_2O_2)_2}} \Rightarrow G_f = \frac{587}{288.7} = 0.203$	$Ni(C_4H_7N_2O_2)_2$	Ni
$G_f = \frac{2}{3} \times \frac{M_{Fe_3O_4}}{M_{Fe_2O_3}} \Rightarrow G_f = \frac{2}{3} \times \frac{231.5}{159.7} = 0.967$	Fe_2O_3	Fe_3O_4
$G_f = \frac{1}{2} \times \frac{M_{MgI_2}}{M_{AgI}} \Rightarrow G_f = \frac{1}{2} \times \frac{278}{235} = 0.592$	AgI	MgI_2
$G_f = \frac{2}{1} \times \frac{M_{NH_4Al(SO_4)_2}}{M_{Al_2O_3}} \Rightarrow G_f = \frac{473.3}{102} = 4.647$	Al_2O_3	$NH_4Al(SO_4)_2$

تمرين (6 - 4) : احسب المعامل الوزني للحديد (M = 56 g/mole) في Fe_2O_3 (M =160 g/mole) ؟

$$G_f = \frac{2}{1} \times \frac{M_{Fe}}{M_{Fe_2O_3}} \Rightarrow G_f = \frac{2}{1} \times \frac{56}{160} \Rightarrow G_f = 0.7$$

سؤال (اثرائي): احسب المعامل الوزني في كل مما ياتي :

المعامل الوزني G_f	الصيغه الوزنيه	الماده المراد تقديرها
$G_f = \frac{1}{2} \times \frac{M_{MgCl2}}{M_{AgCl}} \Rightarrow G_f = \frac{95.3}{143.5} = 0.332$	$AgCl$	$MgCl_2$
$G_f = \frac{1}{1} \times \frac{M_{Cr}}{M_{Ag2CrO4}} \Rightarrow G_f = \frac{52}{332} = 0.157$	Ag_2CrO_4	Cr
$G_f = \frac{1}{3} \times \frac{M_{Pb3O4}}{M_{PbO2}} \Rightarrow G_f = \frac{685}{239} = 0.955$	PbO_2	Pb_3O_4
$G_f = \frac{1}{2} \times \frac{M_{K2SO4}}{M_{(C6H5)4BK}} \Rightarrow G_f = \frac{174}{357.8} = 0.234$	$(C_6H_5)_4BK$	K_2SO_4

سؤال (6 - 13): احسب المعامل الوزني ل $Na_5P_3O_{10}$ (M = 368 g/mole) في $Mg_2P_2O_7$ (M= 222 g/mole) ؟

الحل /

$$G_f = \frac{2}{3} \times \frac{M_{Na5P3O10}}{M_{Mg2P2O7}} \Rightarrow G_f = \frac{2}{3} \times \frac{368}{222} \Rightarrow G_f = 1.105$$

تمرين (6 - 5) : تمت معاملة 120 mg من مركب عضوي مع حامض النتريك، ثم اضيف الى محلول النموذج الناتج كمية من نترات الفضة لترسيب محتوى المركب من الكلور كميا على هيئة كلوريد الفضة .احسب النسبة المئوية للكلور Cl (M = 35.5 g/mole) في المركب اذا علمت ان كتلة كلوريد الفضة المترسبة بلغت 153 mg ؟

الحل /

$$G_f = \frac{1}{1} \times \frac{M_{Cl}}{M_{AgCl}} \Rightarrow G_f = \frac{1}{1} \times \frac{35.5}{143.5} = 0.247$$

$$m_{Cl} = G_f \times m_{AgCl} \Rightarrow m_{Cl} = 0.247 \times 153 \Rightarrow m_{Cl} = 37.79 \quad mg$$

$$\%\ Cl = \frac{m_{Cl}}{m_{\text{العينة}}} \times 100\ \% \Rightarrow \%\ Cl = \frac{37.79}{120} \times 100\ \% \Rightarrow \%\ Cl = 31.5\ \%$$

تمرين (6 - 6) : تم ترسيب محتوى الألمنيوم، الموجود في عينة كتلتها 0.764 g ، بعد إذابتها، على هيئة $Al_2O_3.xH_2O$ باستعمال زيادة من محلول الامونيا المائي NH_4OH وبعد فصل الراسب المتكون وغسله، ثم تجفيفه ليتحول إلى Al_2O_3 ، ① عين صيغة الترسيب والصيغة الوزنية في عملية التحليل هذه ② هل يمكن استعمال صيغة الترسيب كصيغة وزنية؟ ③احسب النسبة المئوية لـ Al_2O_3 (M= 102 g/mole) في العينة إذا علمت أن الكتلة النهائية للصيغة الوزنية التي تم الحصول عليها كان 0.127 g ④ احسب النسبة المئوية للالمنيوم في العينة (M= 27 g/mole) .

الحل /

① صيغة الترسيب هي $Al_2O_3.xH_2O$ أما الصيغة الوزنية فهي Al_2O_3

② كلا لايمكن لانها صيغة مجهولة التركيب الكيميائي الدقيق حيث ان عدد جزيئات ماء التبلور فيها غير معلومة على وجه الدقة

③

$$\%\ Al_2O_3 = \frac{m_{Al_2O_3}}{m_{\text{العينة}}} \times 100\ \% \Rightarrow \%\ Al_2O_3 = \frac{0.127}{0.764} \times 100\ \% \Rightarrow \%\ Al_2O_3 = 16.62\ \%$$

④

$$G_f = \frac{a}{b} \times \frac{M_{Al}}{M_{Al_2O_3}} \Rightarrow G_f = \frac{2}{1} \times \frac{27}{102} \Rightarrow G_f = 0.53$$

$$\%\ Al = \frac{G_f \times m_{Al_2O_3}}{m_{\text{العينة}}} \times 100\ \% \Rightarrow \%\ Al = \frac{0.53 \times 0.127}{0.764} \times 100\ \% \Rightarrow Al = 8.8\ \%$$

سؤال (6 - 6): كم هو عدد غرامات يودات البوتاسيوم KIO_3 اللازمة لترسيب 1.67 g من يودات الرصاص $Pb(IO_3)_2$ ؟

الحل /

$$G_f = \frac{2}{1} \times \frac{M_{KIO3}}{M_{Pb(IO3)2}} \Rightarrow G_f = \frac{2}{1} \times \frac{214}{557} \Rightarrow G_f = 0.768$$

$$m_{KIO3} = G_f \times m_{Pb(IO3)2} \Rightarrow m_{KIO3} = 0.768 \times 1.67 \Rightarrow m_{KIO3} = 1.283\ g$$

سؤال (6 - 16): تم تحليل احد هاليدات الباريوم $Bax_2.2H_2O$ حيث ان (x) تعني هالوجين بطريقة وزنية وذلك بأذابة 0.266 g من هذا الملح في 200 mL من الماء واضافة كمية زائدة من حامض الكبريتيك H_2SO_4 لاتمام ترسيب الباريوم Ba (M= 137 g/mole) على هيئة كبريتات الباريوم $BaSO_4$ (M= 233 g/mole) فاذا علمت ان كتلة الراسب الناتجة كانت تساوي 0.254 g مانوع الهالوجين الذي تمثله x في ملح الباريوم ؟



$$Ba\,x_{2(aq)} + H_2SO_{4(aq)} \rightarrow BaSO_{4(s)} + 2H^+_{(aq)} + 2x_{(aq)}$$

الحل /

يمكن استخدام العلاقه المذكوره سابقاً مع تغيير طفيف :

$$\frac{m_{\text{العينه}}}{M_{\text{العينه}}} = \frac{m_{\text{المركب}}}{M_{\text{المركب}}} \Rightarrow \frac{0.266}{M_{\text{العينه}}} = \frac{0.254}{233} \Rightarrow M_{\text{العينه}} = 244 \quad g/mol$$

$$M_{Bax_2.2H_2O} = (1\times M_{Ba}) + (2\times M_x) + (4\times M_H) + (2\times M_O)$$

$$244 = (1\times137) + (2\times M_x) + (4\times1) + (2\times16) \Rightarrow M_x = 35.5 \quad g/mol \xrightarrow{\text{من جداول الكتل المولية}} x = Cl$$

سؤال (6 - 17): عند اذابة *0.5 g* من ملح غير نقي ليوديد الصوديوم *NaI (M= 150 g/mole)* في الماء واضافة زيادة من محلول نترات الفضة $AgNO_3$ لترسيب ايون اليوديد بشكل تام، تم الحصول على *0.744g* من يوديد الفضة AgI *(M= 235 g/mole)* . احسب النسبة المئوية ليوديد الصوديوم في الملح غير النقي ؟

الحل /

$$G_f = \frac{1}{1} \times \frac{M_{NaI}}{M_{AgI}} \Rightarrow G_f = \frac{1}{1} \times \frac{150}{235} \Rightarrow G_f = 0.638$$

$$m_{NaI} = G_f \times m_{AgI} \Rightarrow m_{NaI} = 0.638 \times 0.744 \Rightarrow m_{NaI} = 0.475 \ g$$

$$\%\ NaI = \frac{m_{NaI}}{m_{\text{العينه}}} \times 100\,\% \Rightarrow \%\ NaI = \frac{0.475}{0.5} \times 100\,\% \Rightarrow \%\ NaI = 95\,\%$$

التحليل الحجمي Volumetric Analysis :

تعتمد على قياس الحجم الذي يستهلك من محلول لكاشف كيميائي ذي تركيز معلوم بدقة (المحلول القياسي) عند تفاعله كميا مع حجم معلوم من محلول المكون المراد تقديره (ذو تركيز مجهول) ومن ثم يحسب تركيز المحلول المجهول بدقة بأستخدام قانون التخفيف .

يعرف المحلول القياسي على انه : ذلك المحلول الذي يحوي حجماً معيناً منه على كمية محددة ومعلومة من الكاشف(عدد غرامات مكافئة أو عدد مولات و عدد غرامات.... الخ).

وبعد إكمال عملية التحليل الحجمي، يمكن حساب كمية المكون المراد تقديره من معرفة حجم المحلول القياسي المستهلك في التفاعل وحسب قوانين التكافؤ الكيميائي.

سؤال / ماهي انواع المحاليل القياسيه وكيف يمكن الحصول عليها ؟

ج / ① المحلول القياسي الاولي : يمكن الحصول عليه عن طريق التحضير المباشر للمحلول وذلك بإذابة كتلة معلومة من مادة قياسية في حجم معلوم من المذيب(عادة ما يستعمل الماء المقطر كمذيب).

② المحلول القياسي الثانوي : يمكن الحصول عليه بعملية المعايرة أو التسحيح (عملية تعيين تركيز محلول مجهول بشكل مضبوط عن طريق القياس الدقيق للحجم المستهلك منه والذي يتفاعل كميا مع كمية معلومة من مادة قياسية)

سؤال / ماهي الشروط الواجب توفرها في المحاليل القياسيه ؟

ج / ① يجب أن تكون ذات نقاوة عالية.

② يجب أن لا تتفاعل أو تمتص مكونات الهواء الجوي(الرطوبة أو الاوكسجين أو ثنائي اوكسيد الكاربون)ولا تتأثر بالضوء.

③ يفضل أن يكون لها كتلة مكافئة عالية لتقليل الخطأ الذي قد ينتج في أثناء عملية الوزن اللازمة لتحضير المحلول.

④ يجب أن تكون قابلة للذوبان في المذيب المستعمل في عملية التحليل(غالبا ما يكون الماء المقطر).

⑤ يفضل أن لا تكون سامة.

⑥ يفضل أن تكون رخيصة الثمن ومتوفرة.

عملية التسحيح Titration :

عملية تعيين تركيز محلول مجهول بشكل مضبوط عن طريق القياس الدقيق للحجم المستهلك من محلول قياسي والذي يتفاعل كميا مع حجم معلوم من المادة المجهوله (أو بالعكس أي عن طريق القياس الدقيق للحجم المستهلك من المحلول المجهول والذي يتفاعل كمياً مع حجم معلوم من ماده قياسيه) وتتم هذه العملية بالإضافة التدريجية للمحلول القياسي من السحاحه Burete (انبوبة زجاجية مدرجة يوجد اسفلها صنبور) الى حجم معلوم من المحلول المجهول (يحتوي المكون المراد تقديره) الموجود في دورق مخروطي بالاضافه الى الدليل وتستمر الاضافه لحين اكتمال التفاعل بينهما ويتم ملاحظة ذلك من خلال تغير لون الدليل حيث تسمى نظرياً بنقطة التكافؤ وعملياً بنقطة نهاية التفاعل والفرق بينهما يسمى بخطأ التسحيح ، ومن ثم يحسب تركيز المحلول المجهول بدقه كمايلي :

كمية الماده المجهوله = كمية الماده المعلومه (القياسيه)

$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$ (بالتركيز المولاري)

$N_1 \times V_1 = N_2 \times V_2$ (بالتركيز النورمالي)

M_1,N_1 = تركيز المحلول القياسي (معلوم مسبقاً)

V_1 = الحجم النازل من السحاحه

M_2,N_2 = تركيز المحلول المجهول (يحسب من العلاقه اعلاه)

V_2 = حجم المحلول المجهول (معلوم في الدورق)

الدلائل : مواد كيميائية لاتشترك عادة في تفاعل التسحيح بل يتغير لونها أو إحدى صفاتها الفيزيائية بشكل واضح عند نقطة التكافؤ النظرية أو بالقرب منها .

سؤال / ماهي نقطة التكافؤ وماهي نقطة نهاية التفاعل ومالفرق بينهما ؟

سؤال / ماهي الشروط الواجب توفرها في التفاعلات الكيميائيه المستخدمه في التسحيح ؟

ج / ① أن يكون بسيطاً ويمكن التعبير عنه بمعادلة كيميائية موزونة تمثل تفاعل المكون المراد تقديره كميا مع الكاشف القياسي.

② أن يتجه التفاعل باتجاه واحد (تفاعل غير انعكاسي.)

③ أن يحدث التفاعل من الناحية العملية بشكل أني(تفاعل سريع جدا)، و يمكن إضافة عامل مساعد لزيادة سرعة التفاعل.

④ أن تتوفر وسيلة لتعيين نقطة نهاية التفاعل من الناحية العملية، عن طريق حصول تغير ملحوظ في إحدى صفات المحلول .

سؤال / ماهي انواع التفاعلات الكيميائيه التي يمكن استخدامها بنجاح في عملية التسحيح ؟

① تفاعلات الحوامض والقواعد (تفاعلات التعادل) : يتضمن هذا النوع تسحيح محلول لقاعدة قوية مقابل محلول قياسي لحامض قوي أو بالعكس حيث يتحد ايون الهيدروجين مع ايون الهيدروكسيد لتكوين الماء.

② تفاعلات التأكسد و الاختزال : يتضمن هذا النوع التفاعلات التي يحدث فيها تغير للأعداد التاكسدية للمواد المشتركة فيها .

③ تفاعلات الترسيب : يتضمن اتحاد الايونات (عدا H^+, OH^-) لتكوين رواسب بسيطة مثل : $Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl\downarrow$

④ تفاعلات تكوين معقد :يتضمن هذا النوع اتحاد أيونات (عدا H^+, OH^-) لتكوين مركبات معقدة(يتضمن تكوين آصرة تناسقية)ذائبة في المحلول ولكنها قليلة التفكك مثل التفاعل الاتي: $2\,CN^- + Ag^+ \rightarrow [Ag(CN)_2]^-$.

طرائق التعبير عن تراكيز المحاليل المستعملة في عمليات التسحيح :

التركيز المولاري (M) : هو عدد المولات المذابه في لتر واحد من المحلول أي ان المحلول ذو تركيز واحد مولاري هو ذلك المحلول الذي يحوي لتر منه على مول واحد من المذاب :

$$M = \frac{n_{mol}}{V_L} = \frac{n_{mmol}}{V_{mL}} \; ; \; n = \frac{m_g}{M_{g/mol}} \, mol \Rightarrow M = \frac{\frac{m_g}{M_{g/mol}}}{V_L} \Rightarrow m = M\,V\,M$$

n : عدد المولات

M : الكتله الموليه لأي ماده وتساوي المجموع الجبري للكتل الذرية للذرات التي تكون تلك المادة وهي كمية ثابتة ، أو هي عدد الغرامات التي يحتويها مول واحد من الماده .

التركيز العياري(النورمالي) (N) : هو عدد المكافئات الغراميه المذابه في لتر واحد من المحلول أي ان المحلول ذو تركيز واحد نورمالي هو ذلك المحلول الذي يحوي لتر منه على مكافيء غرامي واحد من المذاب :

$$N = \frac{Eq_{eq}}{V_L} = \frac{Eq_{meq}}{V_{mL}} \; ; \; Eq = \frac{m_g}{EM_{g/eq}} \, eq \Rightarrow N = \frac{\frac{m_g}{EM_{g/eq}}}{V_L} \Rightarrow m = N\,V\,EM$$

Eq : عدد المكافئات الغراميه Equivalent

EM : الكتله المكافئه : كتلة المادة التي تنتج او تستهلك مولاً واحداً من المكون الفعال η (الذي يشترك في التفاعل)وهي كمية غير ثابتة وقد تتغير مع تغير نوع التفاعل الكيميائي الذي تشترك فيه المادة ، أو هي كتلة الماده التي تكافيء مول واحد من ذرات H_2 أو O_2 أو مجاميع OH^- القابله للابدال (الاشتراك) في التفاعل (1.008 g من H_2 أو 8.000 g من O_2 أو 17.008 g من OH^-) ويرتبط التركيز المولاري مع النورمالي بالعلاقه التاليه : $N = \eta \times M$

وترتبط الكتله الموليه مع الكتله المكافئه بالعلاقه الاتيه : $EM = \frac{M}{\eta}$ g/eq

η (ايتا) : عدد مولات الجزء الفعال من الماده التي تشترك في التفاعل وتكون قيمته $1 \leq$

مثال (6 - 7) : عند استعمال حامض الكبريتيك في تفاعلات التعادل تكون قيمة $\eta = 2$ eq/mol .احسب عيارية محلول هذا الحامض تركيزه mol/L 0.231 ؟

الحل /

$N = \eta \times M \Rightarrow N = 2 \times 0.231 \Rightarrow 0.46$ eq/L

حساب الكتلة المكافئة EM :

تختلف طريقة حساب الكتله المكافئه لاي مركب تبعاً لنوع التفاعل الذي يشترك فيه بسبب اختلاف قيمة ايتا (η) في كل مره ، أي اننا نستخدم نفس المعادله اعلاه في جميع التفاعلات مع الاخذ بنظر الاعتبار تغير قيمة ايتا (η) تبعاً لكل نوع من هذه التفاعلات وكمايلي :

نوع التفاعل	قيمة ايتا (η) تمثل :
تعادل / حامض + قاعده	عدد ذرات H^+ أو مجاميع OH المتاينة (فعلاً) من الحامض أو القاعده
تعادل / ملح + حامض أو قاعده	عدد مولات الجزء الفعال (OH^-,H^+) من الحامض أو القاعده المتفاعل مع الملح
ترسيب	عدد (ذرات) الايونات الموجبه × تكافؤها
تكوين معقد	عدد المزدوجات الالكترونيه الموهوبه من الليكندات أو المكتسبة من الفلز المركزي
تاكسد واختزال	عدد الالكترونات المفقودة أو المكتسبه

تمرين (6 - 7) : احسب الكتله الموليه M وايتا η والكتله المكافئه EM لكل من المواد المبينة ادناه :

① $AgNO_3$ بتفاعل الترسيب الاتي : $Ag^+_{(aq)} + Br^-_{(aq)} \rightarrow AgBr_{(s)}$ ؟



ج / $M = 170$ g/mol $\Rightarrow \eta = (+1 \times 1) = 1$ eq/mol $\Rightarrow EM = \frac{170}{1} = 170$ g/eq

② BaCl بتفاعل الترسيب الاتي : $Ba^{+2}_{(aq)} + SO_4{}^{-2}_{(aq)} \rightarrow BaSO^{-4}$ ؟



ج / $M = 208$ g/mol $\Rightarrow \eta = (+2 \times 1) = 2$ eq/mol $\Rightarrow EM = \frac{208}{2} = 104$ g/eq

③ $Fe_2(SO_4)_3$ بتفاعل الترسيب


$Fe_2(SO_4)_{3(aq)} + Pb^{+2}_{(aq)} \rightarrow 3PbSO_{4(S)} + Fe^{+3}_{(aq)}$ ؟

ج / $M = 400\ g/mol \Rightarrow \eta = (+3\times2) = 1\ eq/mol \Rightarrow EM = \frac{400}{6} = 66.7\ g/eq$

④ Na_2CO_3 بتفاعل تعادل (حامض + قاعده) الاتي :


$Na_2CO_3 + 2H^+_{(aq)} \rightarrow 2Na^+_{(aq)} + CO_{2(g)} + H_2O_{(l)}$ ؟

ج / $M = 106\ g/mol \Rightarrow \eta = (2H^+) = 2\ eq/mol \Rightarrow EM = \frac{106}{2} = 53\ g/eq$

⑤ BaI_2 بتفاعل تكوين معقد الاتي :


$2BaI_2 + Hg^{2+}_{(aq)} \rightarrow HgI_4{}^{-2}_{(aq)} + Ba^{2+}(aq)$ ؟

ج / $M = 391\ g/mol \Rightarrow \eta = (2\times1) = 2\ eq/mol \Rightarrow EM = \frac{391}{2} = 195.5\ g/eq$

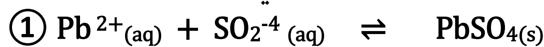
⑥ $Na_2S_2O_3$ بتفاعل تأكسد واختزال الاتي :


$2S_2O_3{}^{-2}_{(aq)} \rightarrow S_4O_6{}^{-2}_{(aq)}$ ؟

ج / $M = 158\ g/mol \Rightarrow \eta = (1e^-) = 1\ eq/mol \Rightarrow EM = \frac{158}{1} = 158\ g/eq$

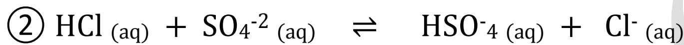
(كل ذرة S اكتسبت $\frac{1}{2}e^-$ وبما ان هناك ذرتين في المركب ⇦ $\eta = 1$)

إثرائي : توفر لديك محلول لايون الكبريتات $SO_4{}^{-2}$ تركيزه 0.1 M كم ستكون عيارية عند استعماله في التفاعلات الاتية:


① $Pb^{2+}_{(aq)} + SO_2{}^{-4}{}_{(aq)} \rightleftharpoons PbSO_{4(s)}$

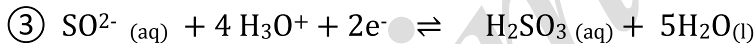
ج / بما ان الناتج ماده صلبه (s) فالتفاعل هو تفاعل ترسيب : ⇦ $\eta = 2$

$N = \eta \times M \Rightarrow N = 2 \times 0.1 \Rightarrow 0.2\ eq/L$


② $HCl_{(aq)} + SO_4{}^{-2}{}_{(aq)} \rightleftharpoons HSO^-_{4\,(aq)} + Cl^-_{(aq)}$

ج / التفاعل هو نوع تعادل حامض – قاعده : ⇦ $\eta = 1$

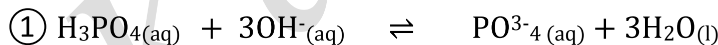
$N = \eta \times M \Rightarrow N = 1 \times 0.1 \Rightarrow 0.1\ eq/L$


③ $SO^{2-}{}_{(aq)} + 4H_3O^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2SO_{3\,(aq)} + 5H_2O_{(l)}$

ج / التفاعل هو أكسده واختزال : ⇦ $\eta = 2$

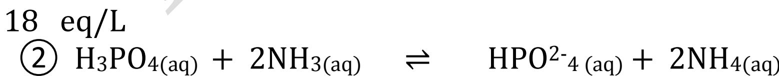
$N = \eta \times M \Rightarrow N = 2 \times 0.1 \Rightarrow 0.2\ eq/L$

سؤال (6 - 19): احسب الكتلة المكافئة وعيارية محلول تركيزه 6.0M من حامض الفسفوريك H_3PO_4 (M= 98 g/mole) عند اشتراك تلك المادة في التفاعلات الاتية :


① $H_3PO_{4(aq)} + 3OH^-_{(aq)} \rightleftharpoons PO^{3-}{}_{4\,(aq)} + 3H_2O_{(l)}$

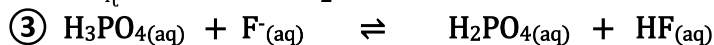
ج / تفاعل تعادل وعدد الذرات المتأينه من الحامض هو 3 ⇦ $\eta = 3$

$EM = \frac{M}{\eta} \Rightarrow EM = \frac{98}{3} \Rightarrow EM = 32.7\ g/eq$: $N = \eta \times M \Rightarrow N = 3 \times 6.0 \Rightarrow 18\ eq/L$


② $H_3PO_{4(aq)} + 2NH_{3(aq)} \rightleftharpoons HPO^{2-}{}_{4\,(aq)} + 2NH_{4(aq)}$

ج / تفاعل تعادل وعدد الذرات المتأينه من الحامض هو 2 ⇦ $\eta = 2$

$EM = \frac{M}{\eta} \Rightarrow EM = \frac{98}{2} \Rightarrow EM = 49\ g/eq$: $N = \eta \times M \Rightarrow N = 2 \times 6.0 \Rightarrow 12\ eq/L$


③ $H_3PO_{4(aq)} + F^-_{(aq)} \rightleftharpoons H_2PO_{4(aq)} + HF_{(aq)}$

ج / تفاعل تعادل وعدد الذرات المتأينه من الحامض هو 1 ⇦ $\eta = 1$

$EM = \frac{M}{\eta} \Rightarrow EM = \frac{98}{1} \Rightarrow EM = 98\ g/eq$: $N = \eta \times M \Rightarrow N = 1 \times 6.0 \Rightarrow 6\ eq/L$

سؤال (6 - 5): اكمل الفراغات الاتية :

1 – أيون Cr^{+3} يصنف ضمن الايونات الموجبة للمجموعة .... ويترسب باضافة .... بوجود ....

2 – العامل المرسب للايونات في المجموعة الرابعة هو .... بوجود العوامل المساعدة .... و ....

3 – محلول $Al_2(SO_4)_3$ عياريته 0.3 N فأن مولاريته ....

4 – محلول من مركب مولاريته 0.2 M وعياريته 1 eq/L فأن قيمة η للمركب ....

5 – عند حرق 5.7 g من مركب عضوي هايدروكاربوني ينتج من احتراقه التام 15.675 g من غاز CO_2 فان النسبة المئوية للهيدروجين في المركب تساوي .... ؟

الحل /

1 – الثالثة A ، كلوريد الامونيوم ، هيدروكسيد الامونيوم

2 – كاربونات الامونيوم ، كلوريد الامونيوم ، هيدروكسيد الامونيوم

3 – الايتا لمحلول $Al_2(SO_4)_3$ هي 6 (عدد ذرات الفلز × تكافؤه)

$$N = \eta \times M \quad ⇨ \quad M = \frac{N}{\eta} \quad ⇨ \quad M = \frac{0.3}{6} \quad ⇨ \quad M = 0.05$$

4 –

$$N = \eta \times M \quad ⇨ \quad \eta = \frac{N}{M} \quad ⇨ \quad M = \frac{1}{0.2} \quad ⇨ \quad \eta = 5$$

5 –

$$\frac{m_C}{M_C} = \frac{m_{CO_2}}{M_{CO_2}} \quad ⇨ \quad \frac{m_C}{12} = \frac{15.675}{44} \quad ⇨ \quad m_C = 4.275 \ g$$

$$\% C = \frac{m_C}{m_{\text{العينه}}} \times 100\ \% \quad ⇨ \quad \% C = \frac{4.275}{5.7} \times 100\ \% \quad ⇨ \quad \% C = 75\ \%$$

بما ان المركب هايدروكاربوني اي يتكون من الكاربون والهيدروجين فقط :

النسبة المئوية للهيدروجين $100\ \% - 75\ \% = 25\ \%$

الأدوات المستعملة في التحليل الحجمي :

① الدورق الحجمي : يستعمل لقياس حجم المحلول بشكل دقيق في أثناء عملية تحضيره.

② السحاحة : تستعمل لقياس حجم المحلول المستهلك في عملية التسحيح بدقة.

③ الماصة : تستعمل لقياس حجم معلوم ومضبوط من المحلول لغرض نقله من وعاء إلى وعاءٍ أخر.

حساب نتائج التحليل الحجمي :

قبل الشروع في كيفية اجراء الحسابات اللازمه لحساب نتائج التحليل الحجمي ينبغي لنا اولاً ان نفهم كيفية اجراء الجانب العملي من التحليل الحجمي بطريقة التسحيح والذي نعتمد على نتائجه في اجراء الحسابات

فمثلاً لايجاد كتلة هيدروكسيد الباريوم $Ba(OH)_2$ في عينه (معينه) نتبع الخطوات التاليه :

① إذابة هذه العينة في الماء المقطر بشكل تام، ثم إكمال حجم المحلول الناتج الى 25 mL بالماء المقطر في دورق حجمي .

② نقل 20 mL من المحلول المحضر للعينة باستعمال ماصة إلى دورق مخروطي وإضافة بضع قطرات من محلول دليل المثيل الأحمر اليه.

③ بدء عملية تسحيح محلول هيدروكسيد الباريوم مقابل محلول حامض الهيدروكلوريك القياسي ذو تركيز 0.0981 M or N وذلك بالإضافة التدريجية لمحلول هذا الحامض، الموجود في سحاحة، إلى محلول العينة ، الموجود في الدورق المخروطي مع التحريك المستمر لمزج المحلولين بشكل جيد .وقد تطلب إضافة 22.41mL من محلول الحامض لحين تغير لون المحلول (لون الدليل المضاف اليه)من اللون الأصفر إلى اللون الأحمر (أي الوصول إلى نقطة نهاية التفاعل) .

④ الحسابات : عند نقطة نهاية التفاعل (نقطة التكافؤ العملية)، تتكافأ كمية المادة المجهولة(المطلوب قياسها)مع كمية المادة القياسية (المعلومه) أي ان : كمية المادة المجهولة = كمية المادة القياسية

أ) عند استخدام التركيز النورمالي :

عدد مكافئات المادة المجهولة Eq = عدد مكافئات المادة القياسية Eq

أو : عدد مللي مكافئات المادة المجهولة Meq = عدد ملي مكافئات المادة القياسية Meq

$$N_{HCl} \times V_{HCl} = N_{Ba(OH)_2} \times V_{Ba(OH)_2}$$

$$0.098 \times 22.4 = N_{Ba(OH)_2} \times 20 \Rightarrow N_{Ba(OH)_2} = 0.1097 \ meq/mL = 0.1097 \ eq/L$$



$$Ba(OH)_2 + 2HCl \rightarrow BaCl_2 + 2H_2O \Rightarrow \eta = 2$$

$$EM_{Ba(OH)_2} = \frac{M}{\eta} \Rightarrow EM_{Ba(OH)_2} = \frac{171}{2} \Rightarrow EM_{Ba(OH)_2} = 85.5 \ g/eq$$

$$m = N\ V\ EM \Rightarrow m = 0.1097 \times \frac{25}{1000} \times 85.5 \Rightarrow m = 0.235\ g$$

ب) عند استخدام التركيز المولاري :

كتابة المعادله الكيميائيه الموزونه للتفاعل : $Ba(OH)_2 + 2HCl \rightarrow BaCl_2 + 2H_2O$

$$\frac{\text{عدد مولات الماده المجهوله}}{\text{عدد مولاتها في المعادله}} = \frac{\text{عدد مولات الماده المعلومه}}{\text{عدد مولاتها في المعادله}}$$

$$\frac{n_{HCl}}{2} = \frac{n_{Ba(OH)_2}}{1} \Rightarrow \frac{M_{HCl} \times V_{HCl}}{2} = \frac{M_{Ba(OH)_2} \times V_{Ba(OH)_2}}{1}$$

$$\frac{0.0981 \times 22.4}{2} = \frac{M_{Ba(OH)_2} \times 20}{1} \Rightarrow M_{Ba(OH)_2} = 0.055 \ mol/L$$

$$m = M\ V\ M \Rightarrow m = 0.055 \times \frac{25}{1000} \times 171 \Rightarrow m = 0.235\ g$$

ملاحظه :

① عند استعمال التركيز المولاري في تحضير المحاليل المستعملة في عمليات التسحيح يتم الاعتماد على المعادلة الكيميائية (الموزونة) في تحديد الكميات المتكافئة من المحلول القياسي و محلول المكون المراد تقديره .ولكن عند استعمال التركيز العياري لنفس الغرض يمكن مباشرة تطبيق العلاقة الاتية عند نقطة نهاية التفاعل دون الحاجة لكتابة المعادلة الكيميائية الموزونة للتفاعل:

$$N_1 \times V_1 = N_2 \times V_2$$

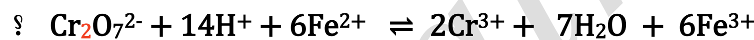
ولهذا السبب يفضل استخدام التركيزالعياري للتعبير عن تراكيز المحاليل المستعملة في عمليات التسحيح .

② يمكن اعتماد الترتيب التالي للتعبير عن عدد المكافئات الغراميه واستخدامه في الحل حسب معطيات السؤال المتوفره :

$$N = \frac{Eq}{V} \Rightarrow N \times V = Eq \Rightarrow \boxed{N \times V = \frac{m}{EM}} \quad \text{or} \quad \boxed{N \times V = \frac{m \times \eta}{M}}$$

الحجم يجب ان يكون لتر (L) والكتله بالغرام (g)

تمرين (6 - 8) : ما الكتلة اللازمة من ثنائي كرومات البوتاسيوم $K_2Cr_2O_7$ (M = 294 g/mole) لتحضير محلول بحجم 2L وتركيز 0.12N من هذا الكاشف ليستعمل كعامل مؤكسد بحسب التفاعل الآتي :


؟ $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6Fe^{2+} \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O + 6Fe^{3+}$

الحل /

حساب η : من متابعة التغيرات في العدد التاكسدي نلاحظ ان Cr تغير عدده التأكسدي من +6 ← +3 أي بفارق $3e^-$ وبما ان هناك ذرتين من Cr تعاني اختزال ⇦ η = 6

$$N \times V = \frac{m \times \eta}{M} \Rightarrow 0.12 \times 2 = \frac{m \times 6}{294} \Rightarrow m = 11.7\ g$$

تمرين (6 - 9) : ما هي الكتلة اللازمة من هيدروكسيد الصوديوم NaOH لتحضير 500 mL من محلول تركيزه 0.2 M ؟

الحل /

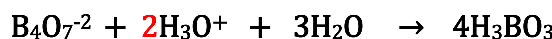
$$m = M\,V\,M \Rightarrow m = 0.2 \times \frac{500}{1000} \times 40 \Rightarrow m = 4\ g$$

تمرين (6 - 10) : احسب كتلة المذاب الموجود في كل من المحاليل الاتية:

① 350 mL من 0.125 M من نترات الفضة ؟

ج / $$m = M\,V\,M \Rightarrow m = 0.125 \times \frac{350}{1000} \times 170 \Rightarrow m = 7.44\ g$$

② 250 mL من 0.1 N من محلول ملح البوراكس $Na_2B_4O_7.10H_2O$ (M = 381 g/mol) ويستعمل حسب المعادله :


$B_4O_7^{-2} + 2H_3O^+ + 3H_2O \rightarrow 4H_3BO_3$

ج / حساب η : نوع التفاعل هو تفاعل حامض مع ملح (تحلل مائي للملح) ، عدد مولات الجزء الفعال من الحامض والتي تتفاعل مع الملح هو 2 ≪ $\eta = 2$

$$N \times V = \frac{m \times \eta}{M} \Rightarrow 0.1 \times \frac{250}{1000} = \frac{m \times 2}{381} \Rightarrow m = 4.76\ g$$

تمرين (6 - 11) : تستعمل برمنكنات البوتاسيوم $KMnO_4$ في تفاعلات التاكسد والاختزال، فاذا تفاعلت تلك المادة في محيط متعادل كعامل مؤكسد لتنتج MnO_2 ما قيمة η لبرمنكنات البوتاسيوم ،وكم هي عيارية محلول تلك المادة الذي تركيزه المولاري يساوي 0.05 M ؟

الحل /

يعاني المنغنيز اختزال $3e^-$ عندما يتحول المركب $KMn^{+7}O_4$ الى المركب $Mn^{+4}O_2$ ⇦ $\eta = 3$

$$N = \eta \times M \Rightarrow N = 3 \times 0.05 \Rightarrow N = 0.15\ eq/L$$

تمرين (6 - 12) : تم تقدير محتوى النيكل في عينة بعملية تسحيح تعتمد على التفاعل الاتي:



$$Ni^{2+} + 4CN^- \rightarrow Ni(CN)_4^{2-}$$

فاذا علمت ان 160 mg من العينه قد استهلكت في تسحيح 83.3 mL من محلول KCN القياسي بتركيز 0.137 N للوصول الى نقطة نهاية التفاعل . احسب النسبه المئويه لاوكسيد النيكل Ni_2O_3 (M=165 g/mol) في العينه ؟

الحل /

حساب η : نوع التفاعل هو تفاعل تكوين معقد تناسقي حيث نلاحظ ان كل ذرة Ni تستقبل اربعة مزدوجات الكترونيه (لارتباطها بأربعة ليكندات CN الاحادية المخلب) وبما ان عدد ذرات Ni في Ni_2O_3 هو 2 ≪ $\eta = 2 \times 4 = 8$

$$N \times V = \frac{m \times \eta}{M} \Rightarrow 0.137 \times \frac{83.3}{1000} = \frac{m \times 8}{165} \Rightarrow m_{Ni_2O_3} = 0.108\ g \xrightarrow{\times 1000} 108\ mg$$

$$\%\ Ni_2O_3 = \frac{m_{Ni_2O_3}}{m_{\text{العينه}}} \times 100\,\% \Rightarrow \%\ Ni_2O_3 = \frac{108}{160} \times 100\,\% \Rightarrow \%\ Ni_2O_3 = 67.5\,\%$$

تمرين (6 - 13) : تمت معايرة 0.958 g من عينة تحوي حامض الخليك CH_3COOH (M=60 g/mol) بالتسحيح مع محلول هيدروكسيد الصوديوم القياسي بتركيز 0.225 N فاذا علمت ان حجم محلول القاعدة المضاف من السحاحة اللازم للوصول الى نقطة نهاية التفاعل بلغ 33.6 mL احسب النسبة المئوية لحامض الخليك في العينة ؟

الحل /

حساب η : نوع التفاعل هو تفاعل تعادل وان عدد مولات الجزء الفعال من الحامض هو 1 ≪ $\eta = 1$

عدد مكافئات Eq الحامض = عدد مكافئات Eq القاعده

$$N \times V = \frac{m \times \eta}{M} \Rightarrow 0.225 \times \frac{33.6}{1000} = \frac{m \times 1}{60} \Rightarrow m_{CH_3COOH} = 0.453\ g$$

$$\%\ CH_3COOH = \frac{m_{CH_3COOH}}{m_{\text{العينه}}} \times 100\,\% \Rightarrow \%\ CH_3COOH = \frac{0.453}{0.958} \times 100\,\%$$

$$\Rightarrow \%\ CH_3COOH = 47.34\,\%$$

سؤال (6 - 8) : ما مولارية محلول حامض الهيدروكلوريك ؟ إذا علمت ان 36.7 mL من محلول هذا الحامض تكافئ 43.2mL من محلول 0.236 M هيدروكسيد الصوديوم ؟

الحل / عند تكافؤ كمية الحامض مع كمية القاعدة فان :

عدد ملي مولات NaOH = عدد ملي مولات HCl

$$M_{HCl} \times V_{HCl} = M_{NaOH} \times V_{NaOH}$$

$$M_{HCl} \times 36.7 = 0.236 \times 43.2 \Rightarrow M_{HCl} = 0.287 \text{ mol/L}$$

سؤال (6 - 9) : ما مولارية و عيارية محلول هيدروكسيد الباريوم المحضر بإذابة 9.5 g من تلك المادة في 2 L من المحلول والمستعمل في تفاعل حامض -قاعدة ؟

الحل / بما ان التفاعل نوع تعادل وعدد الذرات المتأينه من القاعده $Ba(OH)_2$ هو 2 ⇐ $\eta = 2$

$$M = \frac{\frac{m_g}{M_{g/mol}}}{V_L} \Rightarrow M = \frac{\frac{9.5}{171}}{2} \Rightarrow M = 0.0287 \text{ mol/L}$$

$$N = \eta \times M \Rightarrow N = 2 \times 0.0287 \Rightarrow 0.055 \text{ eq/L}$$

سؤال (6 - 10) : ما تركيز محلول كلوريد الصوديوم الناتج من :

① مزج 10 mL من محلول 0.15 M من كلوريد الصوديوم مع 10 mL من الماء المقطر ؟

الحل / $M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2 \Rightarrow 0.15 \times 10 = M_2 \times 10 \Rightarrow M_2 = 0.075 \text{ mmol/mL , mol/L}$

② مزج 10mL من محلول 0.15 M من كلوريد الصوديوم مع 10 mL من محلول 0.3 M من كلوريد الصوديوم ؟

الحل / $M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2 \Rightarrow (0.15 \times 10) + (0.3 \times 10) = M_2 \times (10+10)$

$$\Rightarrow M_2 = 0.225 \text{ mmol/mL , mol/L}$$

سؤال (6 - 11) : ما حجم محلول برمنكنات البوتاسيوم الذي تركيزه 0.2 M اللازم لتسحيح (تفاعل تاكسد واختزال) 40 mL من محلول 0.1 M كبريتات الحديد (II) في محيط حامضي ؟ معادلة تفاعل التسحيح هي :



$$10FeSO_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 \longrightarrow 5Fe_2(SO_4)_3 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

الحل /

$$\frac{\text{عدد مولات الماده المعلومه}}{\text{عدد مولاتها في المعادله}} = \frac{\text{عدد مولات الماده المجهوله}}{\text{عدد مولاتها في المعادله}} \Rightarrow \frac{n_{FeSO_4}}{10} = \frac{n_{KMnO_4}}{2}$$

$$\frac{M_{FeSO_4} \times V_{FeSO_4}}{10} = \frac{M_{KMnO_4} \times V_{KMnO_4}}{2} \Rightarrow \frac{0.1 \times 40}{10} = \frac{0.2 \times V_{KMnO_4}}{2} \Rightarrow V_{KMnO_4} = 4 \text{ mL}$$

سؤال (6 - 14) : تمت معايرة 50 mL من محلول حامض HIO_3 $(M = 176 \text{ g/mole})$ بالتسحيح مع محلول هيدروكسيد الصوديوم القياسي بتركيز 0.145 N فاذا علمت ان حجم محلول القاعدة المضاف من السحاحة اللازم للوصول الى نقطة نهاية التفاعل بلغ 45.8 mL احسب :

① التركيز العياري لحامض HIO_3 ؟

② ما عيارية محلول الحامض نفسه عند استعماله في تقدير الحديد حسب التفاعل الاتي :



$$HIO_3 + 4FeCl_2 + 5H_3O^+ + 6Cl^- \longrightarrow 4FeCl_3 + ICl_2^- + 8H_2$$

الحل /

① $N_1 \times V_1 = N_2 \times V_2 \quad ⇨ \quad N_1 \times 50 = 0.145 \times 45.8 \quad ⇨ \quad N_{HIO_3} = 0.13 \ \ meq/mL$

التفاعل نوع تعادل (حامض + قاعده) وبما ان عدد ذرات H^+ المتأينه من الحامض هو 1 ⇦ $\eta = 1$:

$$m = N\,V\,EM \quad ⇨ \quad m = N\,V\frac{M}{\eta} \quad ⇨ \quad m_{HIO_3} = 0.13 \times \frac{50}{1000} \times \frac{176}{1} \quad ⇨ \quad m_{HIO_3} = 1.144 \text{ g}$$

② حسب المعادله المذكوره فأن التفاعل هو نوع اكسده واختزال وفيه يعاني اليود في الحامض اختزال $4e^-$ ⇦ $\eta = 4$:

$$m = N\,V\,EM \quad ⇨ \quad m = N\,V\frac{M}{\eta} \quad ⇨ \quad 1.144 = N \times \frac{50}{1000} \times \frac{176}{4} \quad ⇨ \quad N_{HIO_3} = 0.52 \ \ eq/L$$

سؤال (6 - 15) : لمعايرة محلول NaOH وايجاد تركيزه بشكل مضبوط، تم تسحيح 25 mL منه مع محلول حامض الكبريتيك H_2SO_4 ذو تركيز 0.08 M وكان الحجم المضاف من الحامض اللازم للوصول الى نقطة النهاية هو 47.1 mL احسب التركيز المولاري لمحلول هيدروكسيد الصوديوم، ثم جد عدد غرامات NaOH المذابه في 500 mL من المحلول ؟

الحل /



$2NaOH + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + 2H_2O$ ⇦ معادلة التفاعل الموزونة بين الحامض والقاعدة

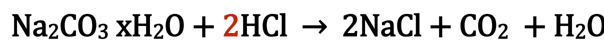
$$\frac{\text{عدد مولات الماده المعلومه}}{\text{عدد مولاتها في المعادله}} = \frac{\text{عدد مولات الماده المجهوله}}{\text{عدد مولاتها في المعادله}} \quad ⇨ \quad \frac{n_{H_2SO_4}}{1} = \frac{n_{NaOH}}{2}$$

$$\frac{M_{H_2SO_4} \times V_{H_2SO_4}}{1} = \frac{M_{NaOH} \times V_{NaOH}}{2} \quad ⇨ \quad \frac{0.08 \times 47.1}{1} = \frac{M_{NaOH} \times 25}{2} \quad ⇨ \quad M_{NaOH} = 0.3 \text{ M}$$

$$m = M\,V\,M \quad ⇨ \quad m = 0.3 \times \frac{500}{1000} \times 40 \quad ⇨ \quad m = 6 \text{ g}$$

سؤال (6 - 18): اذيب 4.29 g من بلورات كاربونات الصوديوم المائية $Na_2CO_3\,xH_2O$ في قليل من الماء المقطر ثم اكمل حجم المحلول الى 250 mL فأذا علمت ان 25 mL من المحلول الاخير يحتاج الى 15 mL من محلول HCl عياريته 0.2 N لمكافئته ، ماعدد جزيئات الماء (x) في الصيغة الكيميائية لكاربونات الصوديوم المائية ؟

الحل /



$$Na_2CO_3\,xH_2O + 2HCl \rightarrow 2NaCl + CO_2 + H_2O$$

عدد مكافئات حامض الهيدروكلوريك = عدد مكافئات كاربونات الصوديوم المائية

$$N_{Na_2CO_3.xH_2O}(meq/mL) \times V_{Na_2CO_3.xH_2O}(mL) = N_{HCl}(meq/mL) \times V_{HCl}(mL)$$

$$N_{Na_2CO_3.xH_2O} \times 25 = 0.2 \times 15 \quad ⇨ \quad N_{Na_2CO_3.xH_2O} = 0.12 \ \ N$$

$$m = N\,V\,EM \quad ⇨ \quad m = N\,V\frac{M}{\eta} \quad ⇨ \quad 4.29 = 0.12 \times \frac{250}{1000} \times \frac{M}{2} \quad ⇨ \quad M_{Na_2CO_3.xH_2O} = 286 \text{ g/mol}$$

$$Na_2CO_3.xH_2O = 286 \quad ⇨ \quad 106 + 18x = 286 \quad ⇨ \quad x = 10$$

سؤال (6 - 20) : اذيب 2.5 g من كاربونات فلز ثنائي التكافؤ نقية MCO_3 (حيث ان M تمثل فلز) في 100 mL من محلول حامضي تركيزه 0.6 N وبعد انتهاء التفاعل بين المادتين وجد ان المحلول الناتج يحتاج الى اضافة 50 mL من محلول هيدروكسيد الصوديوم NaOH تركيزه 0.2 N لمعادلته . احسب الكتلة المولية للفلز ثم حدد هويته ؟

الحل /

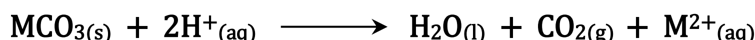
عدد مكافات الحامض = عدد مكافات الفلز + عدد مكافات القاعدة

$$\Leftarrow \quad eq(NaOH) + eq(MCO_3) = eq(acid)$$

$$N_{NaOH} \times V_{NaOH} + \left(\frac{m}{EM}\right)_{MCO3} = N_{acid} \times V_{acid}$$

$$0.2 \times 50 + \left(\frac{2.5}{EM}\right)_{MCO3} = 0.6 \times 100 \quad \Rightarrow EM_{MCO3} = 50 \text{ g/eq}$$

بما ان كاربونات الفلز ثنائي التكافؤ فانها ستتفاعل على الشكل الاتي مع الحامض :



التفاعل نوع تعادل (ملح + حامض) $\Leftarrow$ $\eta = 2$:

$$EM = \frac{M}{\eta} \quad \Rightarrow \quad 50 = \frac{M}{2} \quad \Rightarrow M_{MCO3} = 100 \text{ g/mol}$$

$$M_{MCO3} = (M_M + M_C + 3M_O) \quad \Rightarrow \quad 100 = (M_M + 12 + 3\times16) \quad \Rightarrow \quad M_M = 40 \text{ g/mol} \xrightarrow{\text{من الجداول}} Ca$$

سؤال (6 - 21) : اضيف 20 mL من محلول برمنكنات البوتاسيوم $KMnO_4$ تركيزه 0.3 N الى كميه وافيه من محلول KI المحمض فتحررت كميه من اليود I_2 التي تم تسحيحها مع محلول ثايوكبريتات الصوديوم $Na_2S_2O_3$ (M= 158 g/mol) حسب التفاعل الاتي : $I_2 + 2Na_2S_2O_3 \longrightarrow 2NaI + Na_2S_4O_6$ حيث استهلك 25mL من هذا المحلول للوصول الى نقطة نهاية التفاعل احسب :

① عيارية المحلول $Na_2S_2O_3$ ؟ ② عدد غرامات ثايوكبريتات الصوديوم المذابه في لتر من هذا المحلول ؟

الحل /

① ان كمية برمنكنات البوتاسيوم تكافيء كمية اليود المتحرر وان كمية اليود المتحرر يكافيء كمية ثايوكبريتات الصوديوم

وعليه (بالاستعاضة) فأن : عدد مكافئات برمنكنات البوتاسيوم = عدد مكافئات ثايوكبريتات الصوديوم

$$N_{KMnO_4}(meq/mL) \times V_{KMnO_4}(mL) = N_{Na_2S_2O_3}(meq/mL) \times V_{Na_2S_2O_3}(mL)$$

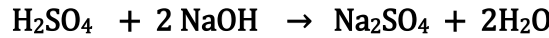
$$0.3 \times 20 = N_{Na_2S_2O_3} \times 25 \quad \Rightarrow \quad N_{Na_2S_2O_3} = 0.24 \text{ meq/mL}$$

② التفاعل نوع اكسده واختزال حيث نلاحظ ان الكبريت S يعاني اختزال $1e^-$ $\Leftarrow$ $\eta = 1$:

$$m = N\,V\,EM \quad \Rightarrow \quad m = N\,V\frac{M}{\eta} \quad \Rightarrow \quad m_{Na_2S_2O_3} = 0.24 \times 1 \times \frac{158}{1} \quad \Rightarrow \quad m_{Na_2S_2O_3} = 37.92 \text{ g}$$

سؤال (6 - 22) : ماكتلة كبريتات الباريوم $BaSO_4$ (M= 233 g/mol) التي تترسب تماماً عند مزج كميه كافيه من محلو ل $BaCl_2$ (M = 208 g/mol) مع 100 mL من حامض الكبريتيك (M = 98 g/mol) علماً بأن 20 mL من نفس الحامض تحتاج الى 16 mL من NaOH تركيزها 0.1 M لمعادلته ؟

الحل /



$$H_2SO_4 + 2\,NaOH \rightarrow Na_2SO_4 + 2H_2O$$

$$\frac{\text{عدد مولات الماده المعلومه}}{\text{عدد مولاتها في المعادله}} = \frac{\text{عدد مولات الماده المجهوله}}{\text{عدد مولاتها في المعادله}} \Rightarrow \frac{n_{H_2SO_4}}{1} = \frac{n_{NaOH}}{2}$$

$$\frac{M_{H_2SO_4} \times V_{H_2SO_4}}{1} = \frac{M_{NaOH} \times V_{NaOH}}{2} \Rightarrow \frac{M_{H_2SO_4} \times 20}{1} = \frac{0.1 \times 16}{2} \Rightarrow M_{H_2SO_4} = 0.04\ M$$

$$m = M\,V\,M \Rightarrow m = 0.04 \times \frac{100}{1000} \times 233 \Rightarrow m = 0.932\ g$$

طريقة أخرى للحل (اثرائية) :

نحول التركيز من مولاري M الى نورمالي N

$$N_{NaOH} = \eta \times M_{NaOH} \Rightarrow N_{NaOH} = 1 \times 0.1 \Rightarrow N_{NaOH} = 0.1\ N$$

عدد مكافئات حامض الكبريتيك = عدد مكافئات هيدروكسيد الصوديوم

$$N_{NaOH}(meq/mL) \times V_{NaOH}(mL) = N_{H2SO4}(meq/mL) \times V_{H2SO4}(mL)$$

$$0.1 \times 16 = N_{H2SO4} \times 20 \Rightarrow N_{H2SO4} = 0.08\ meq/mL$$

عدد مكافئات كبريتات الباريوم = عدد مكافئات حامض الكبريتيك

$$N \times V = \frac{m \times \eta}{M}$$

$$m = N\,V\frac{M}{\eta}$$

بما ان التفاعل نوع ترسيب وان عدد الايونات الموجبه × تكافؤها ل $BaSO_4$ = 2 ⇐ $\eta = 2$

$$m_{BaSO_4} = 0.08 \times \frac{100}{1000} \times \frac{233}{2} \Rightarrow m_{BaSO_4} = 0.932\ g$$

((فقير عالم أكرم عند الله من غني جاهل))

الفصل السابع: الكيمياء العضويه

احد فروع علم الكيمياء الذي يهتم بدراسة خواص وتركيب وتفاعلات الانواع المختلفة للمركبات التي يكون فيها عنصر الكاربون اساسياً في تكوينها اضافة الى عناصر اخرى ومنها :

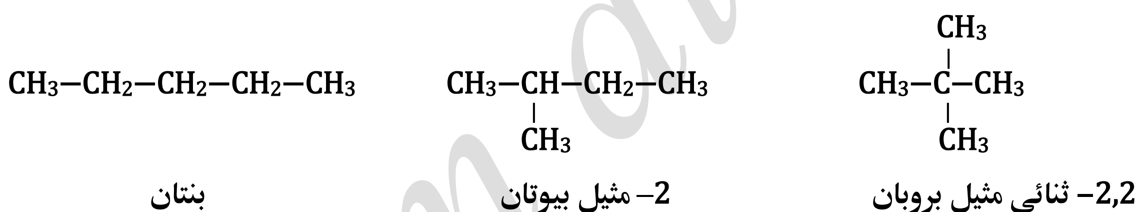
الهيدروكاربونات : ابسط انواع المركبات العضوية، تحتوي على عنصري الكاربون والهيدروجين فقط ترتبط فيها ذرات الكاربون بأواصر تساهمية مفردة وتسمى هيدروكاربونات مشبعة الكانات (اليفاتية ذات سلسلة مفتوحة وحلقية)، وهيدروكاربونات غير مشبعة ترتبط فيها ذرات الكاربون فيما بينها بأواصر تساهمية مزدوجة كالالكينات وثلاثية كالالكاينات ومنها الاروماتي كالبنزين ومشتقاته .

الصيغ البنائية(التركيبية) : هي صيغه كيميائيه تبين العدد الحقيقي للذرات في الجزيئه ونوعها وتكافؤها وكيفية ارتباطها في الفراغ وتكمن اهميتها في التمييز بين مركبات مختلفة تشترك في صيغة جزيئية واحدة وتعرف بالايزومرات

الايزومرات : مركبات كيميائيه لها نفس الصيغه الجزيئيه ولكنها تختلف في صيغتها التركيبيه (توزيع ذراتها في الفراغ) حيث تكون مختلفة في درجات الغليان والانصهار والخواص الفيزيائية والكيمائية .

تمرين (7 - 1) : اكتب جميع الصيغ التركيبية للمركب C_5H_{12} مع تسميتها ؟

الحل /



2,2– ثنائي مثيل بروبان   2– مثيل بيوتان   بنتان

تسمية الهيدروكاربونات حسب نظام IUPAC :

① نختار اطول سلسله كاربونيه مستمره وتسمى بأسم المقطع الذي يشير الى عدد ذرات الكربون وكمايلي :

عدد ذرات C	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
اسم المقطع	ميث	ايث	بروب	بيوت	بنت	هكس	هبت	اوكت	نون	ديك

② يضاف المقطع (آن) اذاكانت السلسله مشبعه (الكان) ويضاف المقطع (ين) اذاكانت السلسله تحتوي على آصره مزدوجه (الكين) ويضاف المقطع (آين) اذا كانت السلسلة تحتوي على آصره ثلاثيه (الكآين) .

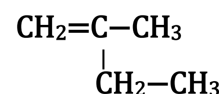
③ ترقم السلسله المشبعه من الطرف القريب للتفرع والاكثر تفرعاً ، بينما ترقم السلسله الغير مشبعه من الطرف القريب للآصره المزدوجه أو الثلاثيه بحيث تعطى الآصره المزدوجه أو الثلاثيه اصغر الارقام .

④ تسمى المجاميع المعوضه على السلسله بحسب الابجديه الانكليزيه مع ذكر رقم ذرة الكربون المتصله بها .

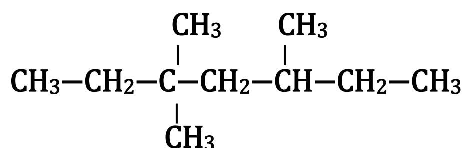
⑤ تستخدم المقاطع ثنائي ، ثلاثي ، رباعي للدلاله على عدد الذرات أو المجاميع المعوضه المتشابهه .

⑥ توضع فارزه (،) بين الارقام وشارحه (–) بين الرقم والحرف .

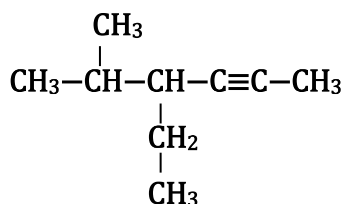
امثله على التسميه :



2−مثيل− 1−بيوتين

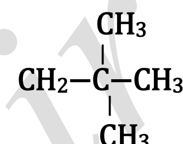


5،3،3− ثلاثي مثيل هبتان

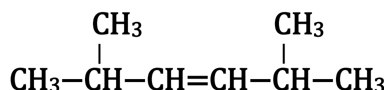


4−اثيل− 5−مثيل−2− هكساين

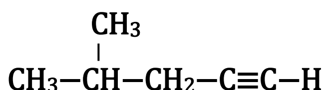
تمرين (7 - 2) : اكتب اسماء المركبات التالية حسب نظام ايوباك (IUPAC) :



2،2−ثنائي مثيل بروبان



2،5−ثنائي مثيل−3−هكسين



4−مثيل−1−بنتاين

الهيدروكاربونات المعوضه :

مركبات عضوية تحتوي بالاضافه الى عنصري الكاربون والهيدروجين على عناصر أخرى مثل الاوكسجين والنتروجين والهالوجين والكبريت وغيرها وإن وجودها في المركب العضوي يكسبه بعض الصفات التي تميزه عن المركبات التي تخلو من ذلك العنصر ، وقد اصطلح على ((العنصر او مجموعة العناصر التي ترتبط بذرة كاربون في المركب العضوي فتكسبه صفات فيزيائيه أو كيميائيه خاصة)) بالمجاميع الوظيفية أو المجاميع الفعالة(المميزة) .

ت	اسم المركب	الصيغة العامه	المجموعه الوظيفيه	مقطع التسميه	القانون العام
1	هاليدات الالكيل	R−X	−X	يل	$C_nH_{2n+1}X$
2	الكحولات	R−OH	−OH	ول	$C_nH_{2n+2}O$
3	الايثرات	R−O−R	−O−R	ايثر	$C_nH_{2n+2}O$
4	الالدهايدات	R−C(=O)−H	−C(=O)−	آل	$C_nH_{2n}O$
5	الكيتونات	R−C(=O)−R	−C(=O)−	ون	$C_nH_{2n}O$
6	الحوامض الكربوكسيليه	R−C(=O)−OH	−C(=O)−OH	ويك	$C_nH_{2n}O_2$
7	الاسترات	R−C(=O)−OR	−C(=O)−OR	وات	$C_nH_{2n}O_2$
8	الامينات	R−NH2	−NH2	أمين	$C_nH_{2n+3}N$

مجموعة الالكيل : وهي المجموعه المتبقيه من الالكان بعد حذف ذرة هيدروجين صيغتها العامه C_nH_{2n+1} وتسمى باستبدال المقطع (آن) في الالكان بالمقطع (يل) : $-CH_3$ (مثيل) ، $-CH_2-CH_3$ (اثيل) ، $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ (بيوتيل) .

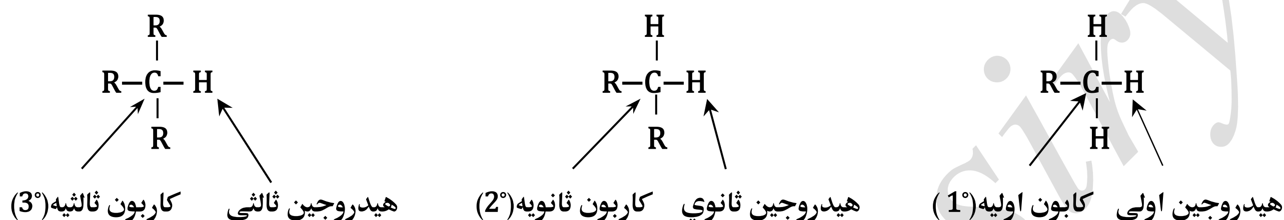
اصناف ذرة الكربون : تصنف ذرات الكربون الى ثلاثة انواع :

ذرة الكربون الاوليه : هي ذرة الكربون المرتبطه بذرة كربون واحده اخرى

ذرة الكربون الثانويه : هي ذرة الكربون المرتبطه بذرتي كربون اخرى

ذرة الكربون الثانويه : هي ذرة الكربون المرتبطه بثلاث ذرات كربون اخرى

وتصنف ذرات الهيدروجين ايضاً الى ثلاث اصناف (اوليه ، ثانويه ، ثالثيه) اعتماداً على ذرة الكربون المرتبطه بها

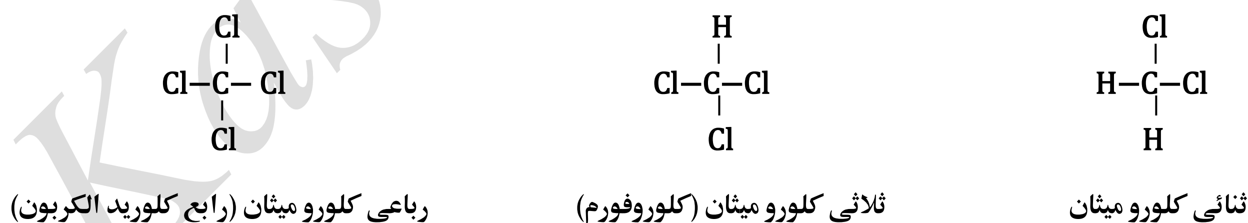


1 هاليدات الالكيل Alkyl Halides :

هي المركبات الناتجة من احلال ذرة هالوجين X (F , Cl , Br , I) محل ذرة هيدروجين في الالكانات، لذلك تعد من مشتقات الالكانات. مجموعتها الفعاله هي ($-X$) قانونها العام ($C_nH_{2n+1}X$) ، تصنف الى اوليه وثانويه وثالثيه حسب نوع ذرة الكربون التي يرتبط بها الهاليد



كما يمكن ان تصنف الى ثنائي وثلاثي ورباعي الهاليد حسب عدد ذرات الهاليد المرتبطه بالمركب (الالكان)



تسميه هاليدات الالكيل :

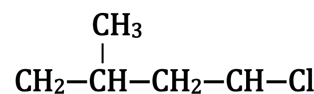
① نختار اطول سلسله كاربونيه تحتوي على ذرة الهاليد وترقم من الطرف القريب لذرة الكربون الحامله للهاليد

② تسمى ذرات الهاليد اولاً مع اضافة المقطع (و) لها وذكر رقم ذرة الكربون المرتبطه بها

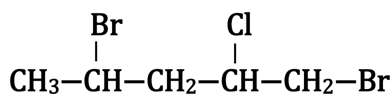
③ عند وجود اكثر من نوع لذرة الهاليد نتبع الابجديه الانكليزيه في التسميه

④ تستخدم المقاطع ثنائي وثلاثي ورباعي للدلاله على عدد ذرات الهاليد المتشابهه

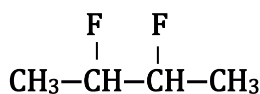
امثله :



1-كلورو-3-مثيل بيوتان



2،5-ثنائي برومو-4-كلورو بنتان

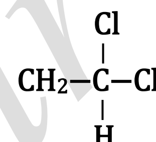


2،3-ثنائي فلورو بيوتان

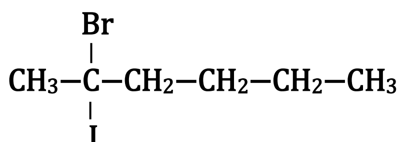
تمرين (7 - 3) : ① ارسم الصيغة البنائية لكل مما يأتي:

أ) 1،1-ثنائي كلورو ايثان ب) 2-برومو-2-يودو هكسان ج) 2-يودو-2-مثيل بيوتان

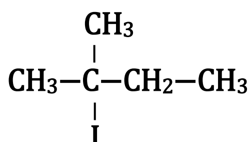
الحل /



(أ)



(ب)



(ج)

② اكتب الاسم النظامي لكل ممايأتي :

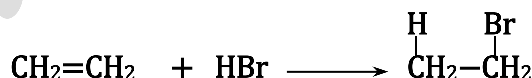
أ) CH_3Cl_3 الحل / ثلاثي كلورو ميثان

ب) $\underset{Br}{CH_2}-\underset{Cl}{CH}-CH_2$ الحل / 1-برومو-2-كلورو بروبان

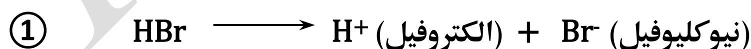
تحضير هاليدات الالكيل :

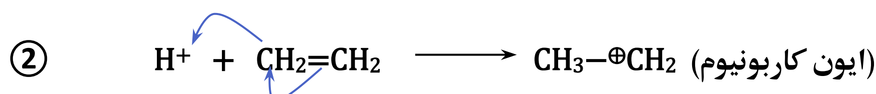
اضافة هاليد الهيدروجين HX الى الالكين :

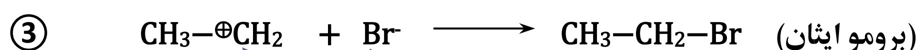
① الاضافه الى الالكين المتناظر (هو الالكين الذي تحتوي فيه ذرتي كربون الاصره المزدوجه على نفس العدد من ذرات H حيث تضاف ذرة الهيدروجين الى احدى ذرتي كاربون الاصرة المزدوجة وتضاف ذرة الهالوجين الى ذرة كاربون الاصرة المزدوجة الاخرى ، ويعتبر هذا التفاعل من تفاعلات الاضافة الالكتروفيلية(الباحثة عن الالكترونات) :



ميكانيكيه (خطوات) التفاعل :







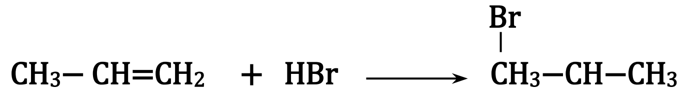
النيوكليوفيل : كاشف باحث عن النواة لانه غني بالالكترونات .

الالكتروفيل : كاشف باحث عن الالكترون لانه فقير من الالكترونات ويمتلك اوربتال فارغ مهيأ لاستقبال مزدوج الكتروني .

② الاضافه الى الالكين الغير متناظر (هو الالكين الذي لاتحتوي فيه ذرتي كربون الاصره المزدوجه على نفس العدد من ذرات H)

وهنا تتم الاضافه حسب قاعدة ماركوفنيكوف :

((يضاف الجزء الموجب من الكاشف الى احدى ذرتي كربون الاصره المزدوجه والتي تحمل العدد الاكبر من ذرات الهيدروجين لتكوين ايون كاربونيوم اكثر استقراراً ويضاف الجزء السالب الى ذرة الكربون الاخرى))



ميكانيكية التفاعل :

① $HBr \longrightarrow H^+$ (الكتروفيل) + Br^- (نيوكليوفيل)

② $CH_3-CH=CH_2 + H^+ \longrightarrow CH_3-\overset{\oplus}{C}H-CH_3$ (ايون كاربونيوم)

③ $CH_3-\overset{\oplus}{C}H-CH_3 + Br^- \longrightarrow CH_3-CH(Br)-CH_3$ (2-برومو بروبان)

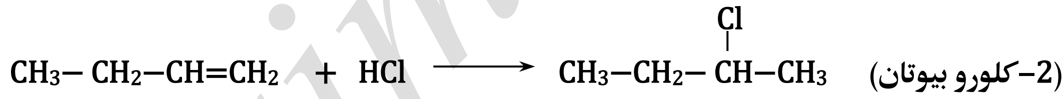
ان سبب الاضافه حسب قاعدة ماركوفنيكوف لان ايون الكاربونيوم الناتج يكون اكثر استقراراً حيث ان ايون الكاربونيوم الثالثي اكثر استقرار من الثانوي وهذا اكثر استقرار من الاولي بسبب زيادة مجاميع الالكيل الواهبه للالكترون .

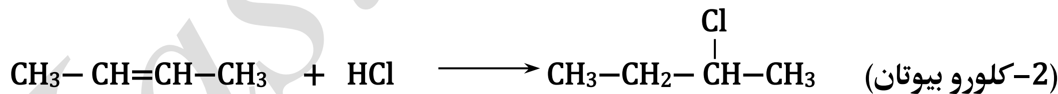
علل / عند اضافة HBr الى 1-بروبين يتكون 2-برومو بروبان وليس 1-برومو بروبان ؟

الجواب / اعلاه .

تمرين (7 - 4) : اكتب تفاعل اضافة HCl مره الى(1-بيوتين) واخرى الى(2-بيوتين) ؟

الحل /

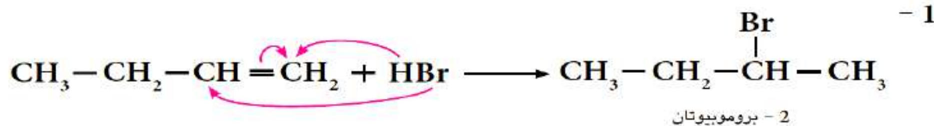


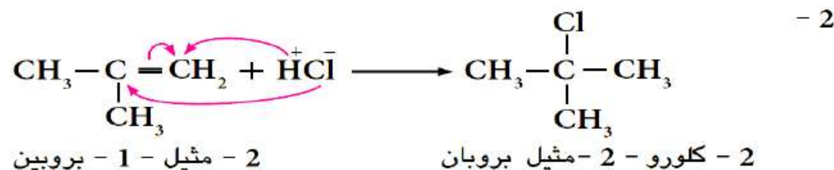


تمرين (7 - 5) : اكتب المعادلة الكيميائية التي تحقق التفاعلات الاتية:

① تحضير (2-برومو بيوتان) من الكين مناسب ② اضافة HCl الى (2-مثيل بروبين)

الحل /

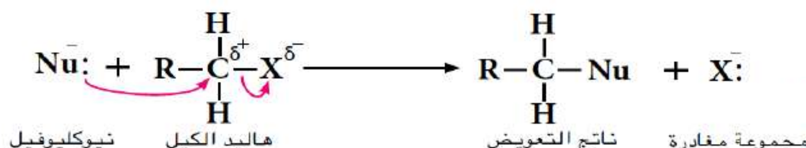




خواص هاليدات الالكيل :

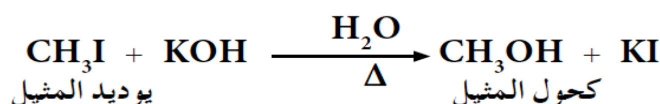
① **الخواص الفيزيائية :** هاليدات الالكيل الثلاثه الاولى هي غازات في درجة حرارة الغرفة ، وهاليدات الالكيل الاخرى فهي سوائل عديمة اللون لغاية C_{18} اما الهاليدات التي تتكون من اكثر من ثمانية عشر ذرة كاربون فهي مواد صلبة عديمة اللون .لا تذوب في الماء ولكنها تذوب في المذيبات العضوية ويرجع ذلك لعدم قابليتها على تكوين اواصر هيدروجينية مع الماء.

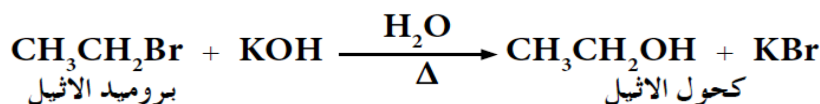
② **الخواص الكيميائيه :** تكون الاصرة بين ذرتي الكاربون والهالوجين في هاليدات الالكيل ذات صفة قطبية بسبب الكهرسلبية العالية لذرة الهالوجين نسبة الى الكهرسلبية لذرة الكاربون لهذا تكون ذرة الكاربون المرتبطة بذرة هالوجين هدفاً جيداً للاضافة من قبل النيوكليوفيل ، وتعتبر تفاعلات التعويض النيوكليوفيلية من اكثر تفاعلات هاليدات الالكيل اهمية :



أ) تفاعل هاليد الالكيل مع محلول مائي لهيدروكسيد البوتاسيوم KOH :

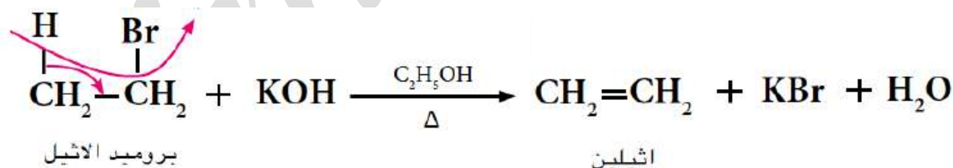
حيث يتم تعويض(استبدال)ذرة الهالوجين بمجموعة الهيدروكسيل لتكوين الكحولات وحسب المعادلات الاتية :

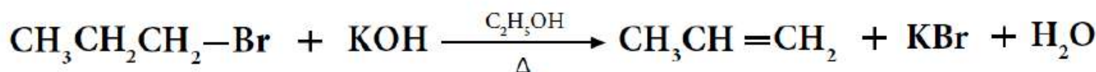




ب) تفاعل هاليدات الالكيل مع KOH الكحولي :

يتفاعل هاليد الالكيل مع محلول هيدروكسيد البوتاسيوم الكحولي لانتاج الالكين ويتضمن هذا التفاعل حذف جزيء HX وتعتبر احدى طرائق تحضير الالكينات مثال ذلك :





ج) التفاعل مع فلز المغنيسيوم : تتفاعل هاليدات الالكيل مع فلز المغنيسيوم Mg في وسط من الايثر الجاف (الخالي من الرطوبة)لتنتج كاشف كرينيارد والذي تحضر منه الالكانات ومثال ذلك :





تمرين (7 - 6) : وضح بالمعادلة الكيميائية ماذا يحدث عند مفاعلة :

1 – محلول هيدروكسيد البوتاسيوم KOH في محلولها المائي مع 2– كلورو–2–مثيل بروبان .

2 – محلول هيدروكسيد البوتاسيوم KOH في محلولها الكحولي مع 1– برومو –3– اثيل بنتان .

② الكحولات ALCOHOL :

مركبات هيدروكاربونية تكون فيها مجموعة هيدروكسيل مرتبطة بذرة كاربون مشبعة وتعتبر (OH^-) المجموعة الوظيفية (الفعالة) في هذه ، المركبات ، صيغتها العامة هي R–OH وقانونها العام $C_nH_{2n+2}O$.

تدعى الكحولات التي تحتوي مجموعة هيدروكسيل واحدة الكحولات الاحادية وهي الانواع الاكثر شيوعاً ، وتصنف الكحولات حسب ارتباط مجموعة الهيدروكسيل بذرة الكاربون الى كحولات اوليه وثانويه وثالثيه .

تسمية الكحولات :

① نختار اطول سلسلة كاربونية مستمرة تحتوي مجموعة الهيدروكسيل ، وترقيمها من الطرف الاقرب لها

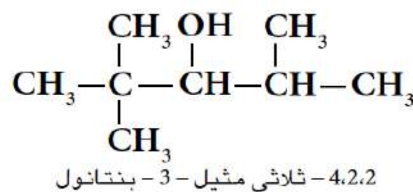
② يضاف المقطع (ول) الى اسم الالكان المقابل

③ تسمى المجاميع المعوضه على السلسله بحسب الابجديه الانكليزيه مع ذكر رقم ذرة الكربون المتصله بها .

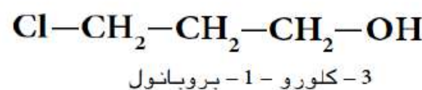
④ تستخدم المقاطع ثنائي ، ثلاثي ، رباعي للدلاله على عدد الذرات أو المجاميع المعوضه المتشابهه .

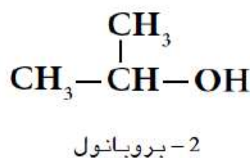
⑤ توضع فارزه (،) بين الارقام وشارحه (–) بين الرقم والحرف .

امثله :

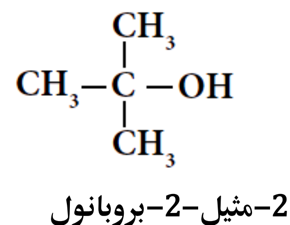




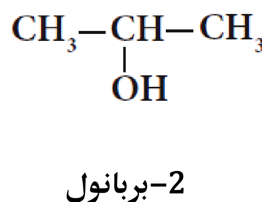




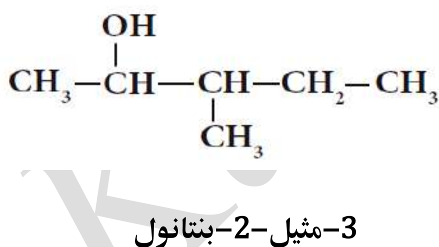
تمرين (7 - 7) : أ) اكتب الاسم النظامي لكل من المركبات الاتية :



2–مثيل–2–بروبانول



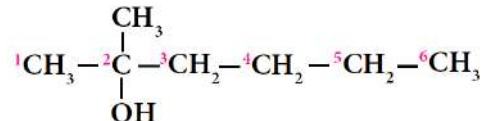
2–بربانول



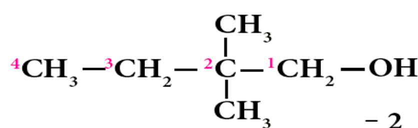
3–مثيل–2–بنتانول

ب) اكتب الصيغة البنائية لكل مما يأتي :

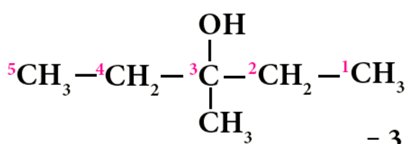
2–مثيل–2–هكسانول



2،2–ثنائي مثيل –1–بيوتانول

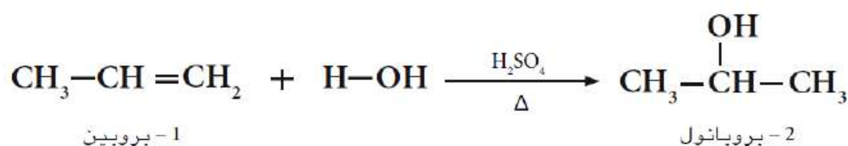


3–مثيل–2 –بنتانول

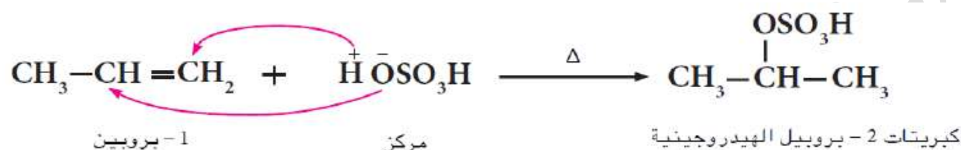


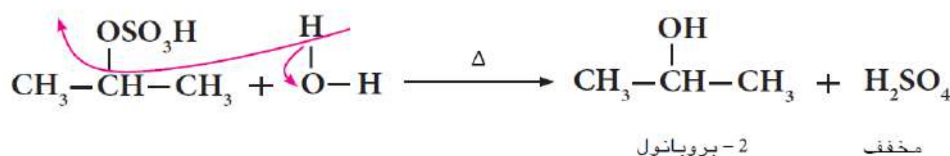
تحضير الكحولات :

اضافة جزيء ماء الى الالكين : تحصل العملية بوجود حامض الكبريتيك المركز الساخن كعامل مساعد، حيث يتفاعل حامض الكبريتيك مع الالكين في بداية التفاعل ليكون كبريتات الالكيل الهيدروجينية(حسب قاعدة ماركوفينيكوف) وهذه بدورها تتحلل مائياً لتعطي الكحول المقابل واعادة تكوين حامض الكبريتيك :



وحسب ميكانيكية التفاعل الاتيه :





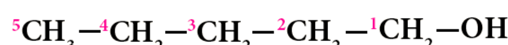
تمرين (7 - 8) : اكتب الصيغ البنائية المحتملة للكحولات ذوات الكتل المولية 88 g/mole ؟

الحل / القانون العام للكحولات هو : $C_nH_{2n+2}O$:

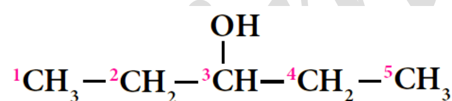
$$C_nH_{2n+2}O = 88\ g/mol$$

$$88 = (n \times 12) + [(2n+2) \times 1] + (1 \times 16) \quad \Rightarrow \quad n = 5$$

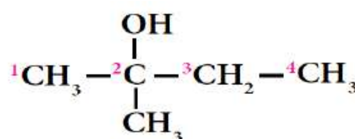
الصيغ البنائيه المحتمله :



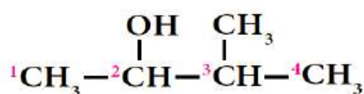
بنتانول



3–بنتانول



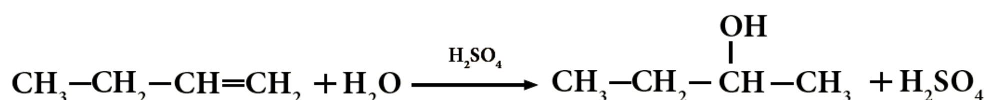
2 – مثيل – 2 – بيوتانول



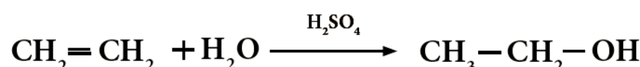
3 – مثيل – 2 – بيوتانول

تمرين (7 - 9) : حضر مايلي : ① 2–بيوتانول من 1–بيوتين ؟ ② الايثانول من الاثيلين ؟

ج 1 :



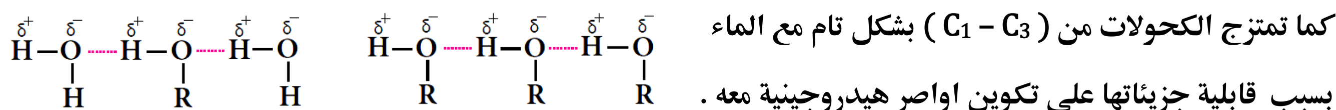
ج 2 :



خواص الكحولات :

① الخواص الفيزيائية :

تمتاز الكحولات ذات الكتل المولية الصغيرة بانها سوائل ذات سمية ، عديمة اللون وذات رائحة مميزة، وتكون درجات غليانها عالية جداً نسبة الى الالكانات المقابلة لها .ويعود السبب الى قابلية الكحولات على تكوين اواصر هيدروجينية بينية بين جزيئاتها ، كما تمتزج الكحولات من ($C_1 - C_3$) بشكل تام مع الماء بسبب قابلية جزيئاتها على تكوين اواصر هيدروجينية معه .

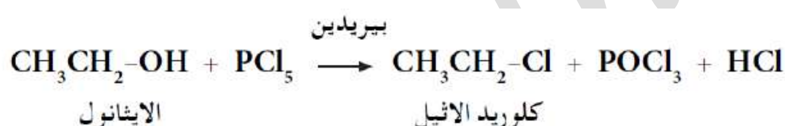


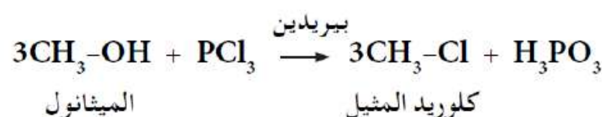
② الخواص الكيميائية :

أ) التفاعل مع فلز الصوديوم أو البوتاسيوم لتكوين الكوكسيدات مع تحرر غاز الهيدروجين :

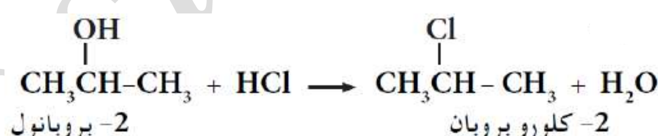


ب) التفاعل مع ثلاثي وخماسي كلوريد الفسفور لتكوين هاليد الالكيل :





ج) التفاعل مع هاليد الهيدروجين لتكوين هاليدات الالكيل :



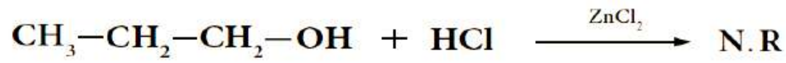
ويكون هذا التفاعل سريعاً للكحولات الثالثيه وبطيئاً للكحولات الاوليه والثانويه كماتعتمد سرعةالتفاعل على نوع الهاليد :

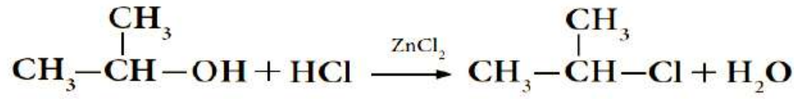


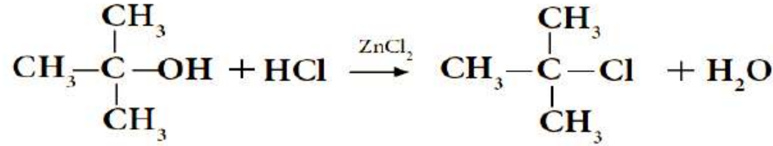
كاشف لوكاس : هو مزيج من حامض الهيدروكلوريك المركز وكلوريد الخارصين (الزنك) اللامائي ويستعمل للتمييز بين انواع الكحولات حيث تتفاعل الثالثيه مباشرةً مع الكاشف مكونةً عكره في المحلول (بسبب تكون هاليد الالكيل غير الذائب) اما الثانويه فتتفاعل بعد خمس دقائق مكونه عكره بينما لاتتفاعل الاوليه عند درجة حرارة الغرفه لانه يحتاج الى حرارة عالية .

مثال (7 - 5) : كيف يمكنك التمييز كيميائياً بين 1–بروبانول و 2–بروبانول و 2–مثيل–2–بروبانول ؟

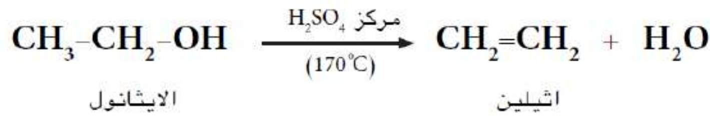
الحل / يمكن التمييز بينهما باستخدام كاشف لوكاس $ZnCl_2/HCl$ حيث يتفاعل مباشرةً مع 2–مثيل–2–بروبانول (كحول ثالثي) ويتفاعل مع 2–بروبانول (كحول ثانوي) بعد 5 دقائق بينما لايتفاعل مع 1–بروبانول (كحول اولي) :





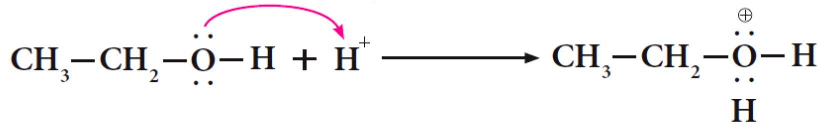


د) نزع جزيء الماء من الكحولات لتكوين الالكينات : باستخدام حامض الكبريتيك المركز في درجة حرارة 170 ℃ :



ميكانيكية التفاعل :

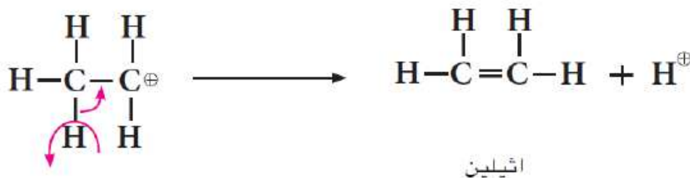
① اضافة بروتون الى جزيء الكحول :



② نزع او حذف جزيء ماء من المركب الوسطي اعلاه ليعطي ايون كاربونيوم الاكثر استقراراً :



③ فقدان بروتون من أيون الكاربونيوم ليعطي الالكين :



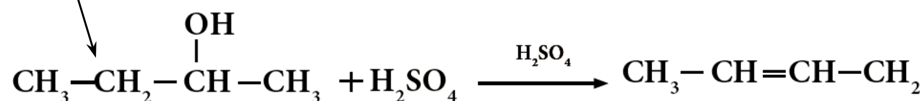
تحصل عملية سحب جزيئة الماء وفق قاعدة ستيزيف للحذف التي تنص على :

((ان الايون الموجب (H^+) يسحب من ذرة الكاربون المجاورة لذرة الكاربون التي يسحب منها الايون السالب (OH^-) والتي تحمل اقل عدد من ذرات H)) .

تمرين (7 - 10) : عند سحب جزيء ماء من (2-بيوتانول) يكون الناتج (2-بيوتين) وليس (1-بيوتين)، علل ذلك ؟

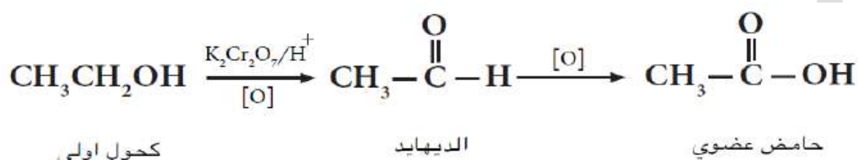
الحل /

وذلك لأن عملية السحب تتم حسب قاعدة ستيزيف حيث ان الايون الموجب (H^+) يسحب من ذرة الكاربون المجاورة لذرة الكاربون التي يسحب منها الايون السالب (OH^-) والتي تحمل اقل عدد من ذرات H :

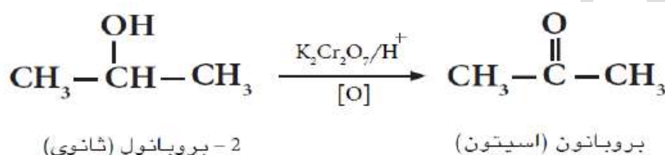


هـ) الاكسدة : بأستخدام مزيج مكون من $K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$ أو $KMnO_4/H_2SO_4$ حيث تعتمد طبيعة الناتج على نوع الكحول وظروف التفاعل ، يعتبر هذا التفاعل طريقة أخرى (ثانيه) للتمييز بين انواع الكحولات حيث ان :

الكحولات الاولية تتأكسد اولاً الى الديهايدات ثم الى حامض كاربوكسيلي :



اما الكحول الثانوي فانه يتأكسد الى الكيتون المقابل :

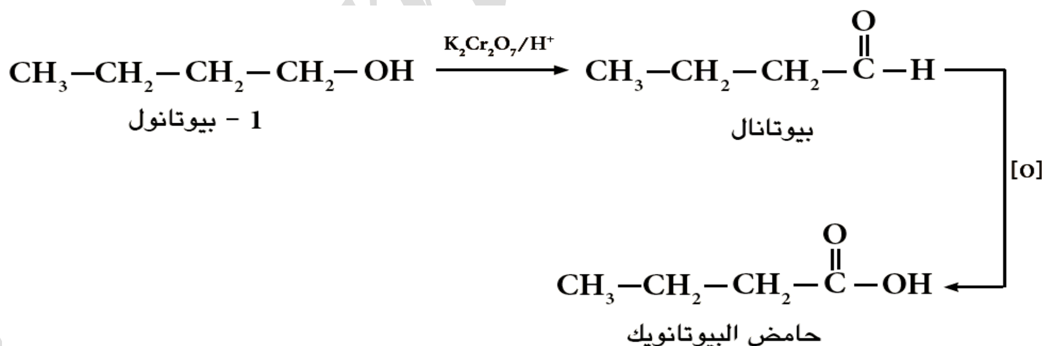


ولا تتأكسد الكحولات الثالثية بسبب استقرارية مركباتها لان ذرة الكاربون الحاملة لمجموعة OH الكحولية خالية من ذرة الهيدروجين :

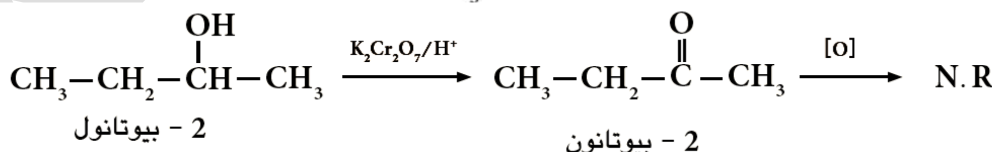
تمرين (7 - 11) : ما ناتج الاكسدة التامة للمركبات الاتية : ① 1–بيوتانول ② 2–بيوتانول ③ 2–مثيل–2–بروبانول ؟

الحل /

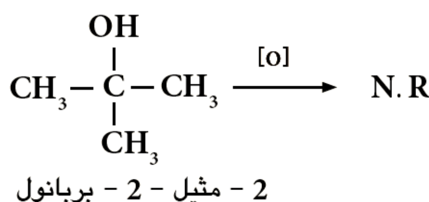
①



②



③

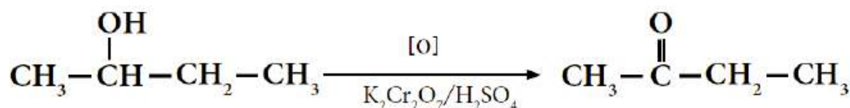


تمرين (7- 12) : مركب عضوي يحتوي على اربع ذرات كاربون يستجيب لكاشف لوكاس وعند اكسدته يعطي كيتون .اكتب التفاعلات اعلاه وما صيغته البنائية ؟

الحل /

بما انه يستجيب لكاشف لوكاس فهو اما ان يكون كحول ثانوي أو كحول ثالثي (الكحول الاولي لايستجيب) ، وبما انه عند اكسدته يعطي كيتون فهو حتماً كحول ثانوي ، وحيث انه يحتوي على اربع ذرات فهو اذن : (2-بيوتانول) وتفاعلاته المذكوره كمايلي :

$$CH_3-\underset{}{\overset{OH}{\overset{|}{C}H}}-CH_2-CH_3 + HCl \xrightarrow[\text{(5-2 دقائق)}]{ZnCl_2} CH_3-\overset{Cl}{\overset{|}{C}H}-CH_2-CH_3 + H_2O$$



سؤال (7 - 2) : أنبوبتا اختبار تحتويأنْ على سائلين غير ملونين في احداهما 1ـ هكسانول وفي الاخرى هكسان ، كيف تميز بين السائلين ؟

الحل / يمكن ذلك بأستخدام كشف الأكسدة :

$$\underset{\text{1 - هكسانول}}{C_5H_{11}-CH_2-OH} \xrightarrow[K_2Cr_2O_7/H_2SO_4]{[o]} \underset{\text{هكسانال}}{C_5H_{11}-\overset{O}{\overset{||}{C}}-H} \xrightarrow[K_2Cr_2O_7/H_2SO_4]{[o]} \underset{\text{هكسانويك}}{C_5H_{11}-\overset{O}{\overset{||}{C}}-OH}$$

$$\underset{\text{هكسان}}{C_6H_{14}} \xrightarrow{[o]} N.R$$

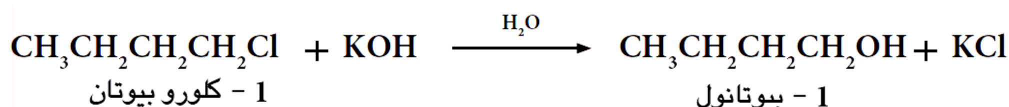
سؤال (7 - 4) : يتوافر في المختبر كل من المركبين (1ـ كلورو بيوتان) و(1ـ بيوتين) ، ايهما تختار لتحضير (1 – بيوتانول) ؟

الحل /

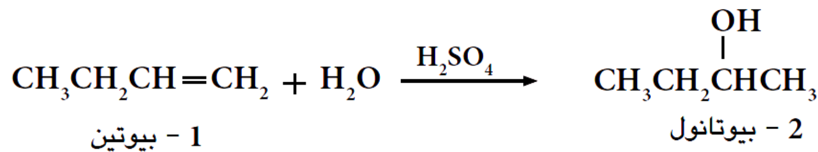
عند مقارنة الصيغ البنائية للمركبين المتوافرين في المختبر والمركب المراد تحضيره :

(3)	(2)	(1)
$CH_3CH_2CH=CH_2$	$CH_3CH_2CH_2CH_2Cl$	$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$
1 - بيوتين	1 - كلورو بيوتان	1 - بيوتانول

نلاحظ أنْ المركب ① كحول تقع مجموعة الهيدروكسيل على ذرة الكاربون 1 والمركب ② هاليد الكيل تقع مجموعة الكلور على كاربون 1 لذلك من الممكن أنْ يحول المركب ② الى المركب ① باستخدام قاعدة قوية مثل KOH :



اما المركب③ فهو الكين ومن الممكن أنْ يتحول الى كحول باضافة الماء بوسط حامضي مثل H_2SO_4 لكن الناتج سيكون وحسب قاعدة ماركوفينيكوف كحول 2تم بيوتانول وليس 1 – بيوتانول :

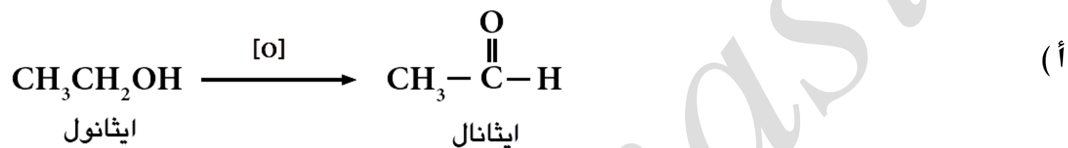


ولهذا نختار 1تم كلورو بيوتان بدلاً عن 1 – بيوتين .

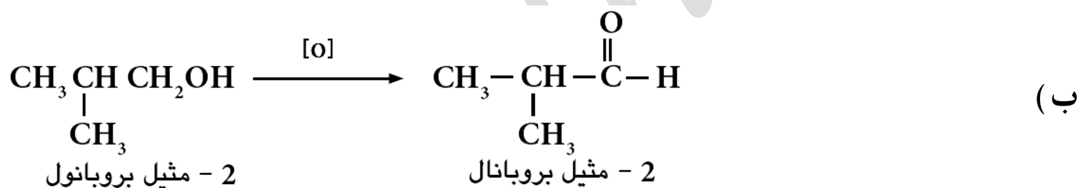
سؤال (7 – 15) : اكتب الاسم والصيغة البنائية للكحول الذي يتأكسد ليعطي : أ) ايثانال ب) 2 تم مثيل بروبانال ج) 2 – بيوتانون ؟

الحل /

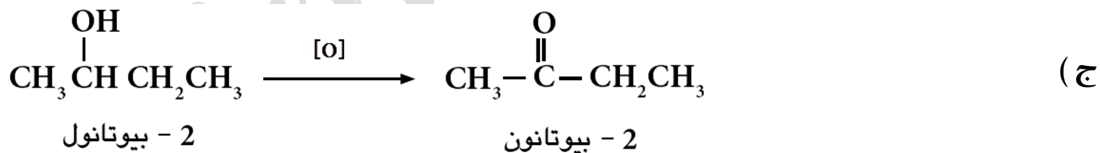
أ)



ب)



ج)



③ الايثرات Ethers :

مركبات عضوية تحتوي على ذرة اوكسجين مرتبطة بمجموعتي الكيل حيث يمكن ان تكون مجموعتي الالكيل متشابهة وتكون الايثرات في هذه الحالة متناظرة او ان لا تكون مجموعتي الالكيل متشابهتين وتكون الايثرات عندها غيرمتناظرة ، وقانونها العام يشبه القانون العام للكحولات وهو ($C_nH_{2n+2}O$) والمجموعة الوظيفية (الفعالة)في الايثرات هي (-R-O) .

تسمية الايثرات :

① نختار اطول (اكبر) سلسلة من مجموعتي الالكيل المرتبطتان بذرة الاوكسجين ونعتبرها السلسلة الام (الاساس لاسم المركب)ومنها نشتق الاسم النهائي للمركب .

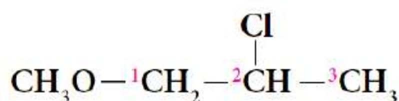
② ترقم السلسلة الام من الطرف القريب لذرة الكاربون المرتبطة بذرة الاوكسجين و تسمى المجاميع المعوضة عليها (ان وجدت) كما مربنا سابقاً .

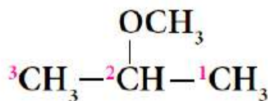
③ نعتبر الجزء الاخر (OR−) مجموعه معوضه ايظاً وتسمى (الكوكسي) حسب نوع مجموعة الالكيل مع ذكر رقم ذرة الكربون المرتبطه بها

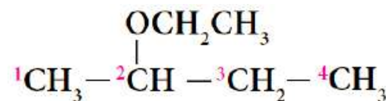
وحسب الترتيب العام التالي :

المجاميع المعوضه (اسم ورقم) + رقم ذرة C التي يرتبط بها (OR−) + اسم الكوكسي + اسم الالكان الاطول

امثله :

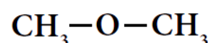




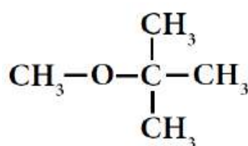


تمرين (7- 13) : أ) اكتب الاسم النظامي لكل من المركبات الاتية :

الحل /



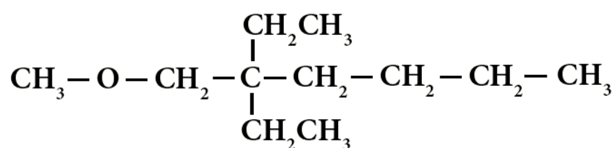
ميثوكسي ميثان



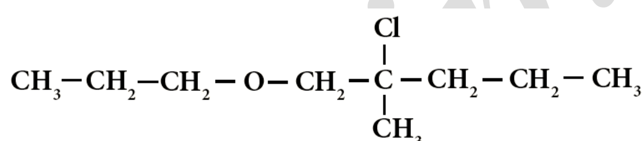
2–مثيل–2– ميثوكسي بروبان

ب) اكتب الصيغة البنائية لكل من المركبات الاتية :

2،2–ثنائي اثيل ميثوكسي هكسان



2–كلورو–2–مثيل بروبوكسي بنتان



تحضير الايثرات :

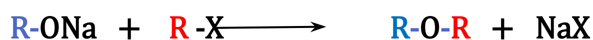
طريقة وليمسون : وتتم بخطوتين :

① تتم مفاعلة فلز الصوديوم مع كحول مناسب لتكوين كوكسيد الصوديوم المناسب :



$$R\text{-}OH + Na \longrightarrow R\text{-}ONa\ (\text{كوكسيد الصوديوم}) + \frac{1}{2}H_2$$

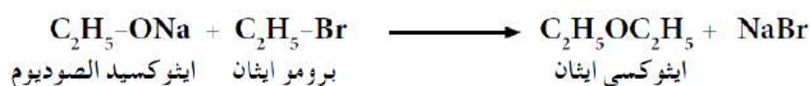
② يتم مفاعلة كوكسيد الصوديوم مع هاليد الالكيل المناسب لتكوين الايثر المطلوب :



$$R\text{-}ONa + R\text{-}X \longrightarrow R\text{-}O\text{-}R + NaX$$

امثله :





ملاحظات :

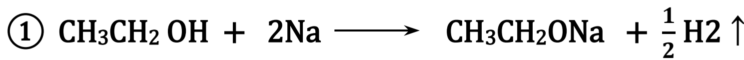
① في هذا النوع من التفاعلات يجب استخدام هاليد الكيل اولي، لان استخدام ثانوي اوثالثي في التفاعل يؤدي الى تكوين مركبات اخرى غير مرغوب فيها .

② بشكل عام لتحضير ايثر (كوكسي الكان) فاننا نختار كحول يقابل مقطع كوكسي و هاليد الكيل يقابل مقطع الكان (بتعبير آخر الجزء الاصغر من الايثر مشتق من الكحول والجزء الاكبر مشتق من هاليد الالكيل ، اما في حالة اكمل التفاعل التالي فلاتنطبق عليها هذه الملاحظه .

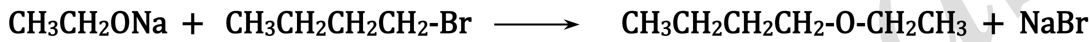
تمرين (7- 14) : ① اكتب معادلة تحضير ايثوكسي بيوتان من الايثانول؟

② اكمل نواتج التفاعل الاتي : $CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}ONa + CH_3\text{-}Br \longrightarrow ?$ ؟

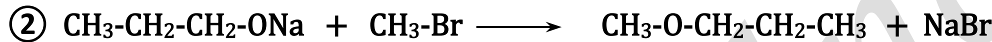
الحل /



① $CH_3CH_2OH + 2Na \longrightarrow CH_3CH_2ONa + \frac{1}{2}H2\uparrow$



$CH_3CH_2ONa + CH_3CH_2CH_2CH_2\text{-}Br \longrightarrow CH_3CH_2CH_2CH_2\text{-}O\text{-}CH_2CH_3 + NaBr$



② $CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}ONa + CH_3\text{-}Br \longrightarrow CH_3\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_3 + NaBr$

خواص الايثرات :

الخواص الفيزيائيه :

① ميثوكسي ميثان و ميثوكسي ايثان هي غازات في درجة الحرارة الاعتيادية

② معظم الايثرات الاخرى سوائل متطايرة بدرجة حرارة الغرفة لكونها تمتلك درجات غليان واطئة

③ قابلة للاشتعال بصورة كبيرة وتكون عديمة اللون تمتاز بروائح مقبولة

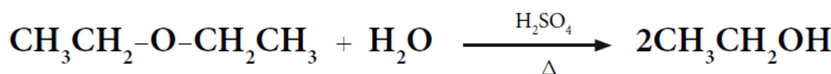
④ ذات درجات غليان اوطأ من الكحولات المناظرة لها بسبب عدم قدرة الايثرات على تكوين اواصر هيدروجينية بينية بين جزيئاتها

⑤ قليلة الذوبان في الماء بسبب عدم قابليتها على تكوين اواصر هيدروجينية مع جزيئات الماء عدا تلك التي تمتلك مجاميع الكيلية صغيرة فتكون ذائبة في الماء بشكل جزئي .

الخواص الكيميائية :

تعتبر الايثرات مركبات مستقرة الى حد ما، فهي لا تتفاعل مع القواعد ولا مع العوامل المؤكسدة او العوامل المختزلة ولا مع الفلزات الفعالة .ولكن تدخل الايثرات في التفاعلات الاتية :

أ) التفاعل مع حامض الكبريتيك المخفف الساخن : لتعطي الكحولات :

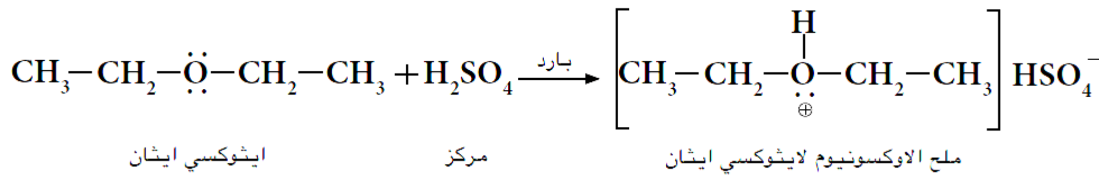


$$CH_3CH_2\text{-}O\text{-}CH_2CH_3 + H_2O \xrightarrow[\Delta]{H_2SO_4} 2CH_3CH_2OH$$

ايثوكسي ايثان   كحول الايثانول

ملاحظه : يستخدم هذا التفاعل للتمييز بين الايثرات والالكانات لكون الالكانات لا تتفاعل مع الحوامض المركزة .

☝ اما اذا تفاعلت مع حامض الكبريتيك أو الهيدروكلوريك المركز البارد فانها تعطي املاح الاوكسونيوم الذائبة في المحلول المحمض ومن الممكن ان يعاد تكون الايثرات من معاملة املاح الاوكسونيوم مع الماء :

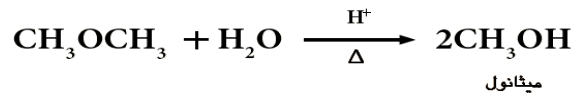


$$CH_3-CH_2-\ddot{O}-CH_2-CH_3 + H_2SO_4 \xrightarrow{\text{بارد}} \left[CH_3-CH_2-\overset{H}{\underset{\oplus}{\ddot{O}}}-CH_2-CH_3\right] HSO_4^-$$

ايثوكسي ايثان مركز ملح الاوكسونيوم لايثوكسي ايثان

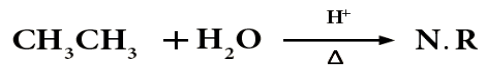
تمرين (7- 15) : كيف تميز كيميائياً بين ميثوكسي ميثان والايثان ؟

الحل / يتفاعل ميثوكسي ميثان مع حامض الكبريتيك المخفف وبالتسخين يعطي كحولاً بينما لا يتفاعل الايثأن :



$$CH_3OCH_3 + H_2O \xrightarrow[\Delta]{H^+} 2CH_3OH$$

ميثانول



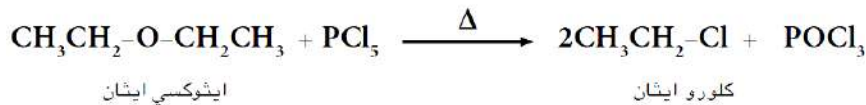
$$CH_3CH_3 + H_2O \xrightarrow[\Delta]{H^+} N.R$$

ب) التفاعل مع PCl_5 : تتفاعل الايثرات مع خماسي كلوريد الفسفور PCl_5 لتعطي كلوريدات الالكيل :



$$RO-R' + PCl_5 \xrightarrow{\Delta} R-Cl + R'-Cl + POCl_3$$

وعلى سبيل المثال :



$$CH_3CH_2-O-CH_2CH_3 + PCl_5 \xrightarrow{\Delta} 2CH_3CH_2-Cl + POCl_3$$

ايثوكسي ايثان كلورو ايثان

لايوجد رجل فاشل ولكن يوجد رجل بدأ من القاع وبقي فيه

④ ⑤ الالديهايدات والكيتونات Aldehydes and Ketones :

مركبات عضويه تشترك في مجموعة وظيفية واحدة هي مجموعة الكاربونيل $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$ وقانونها العام $C_nH_{2n}O$ ترتبط ذرة كاربون الكاربونيل في الالديهايدات بذرة هيدروجين ومجموعة الكيل واحدة او ذرة هيدروجين اخرى $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$ ، اما في الكيتونات فترتبط ذرة كاربون الكاربونيل بمجموعتي الكيل متشابهتين أو مختلفتين $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R'$

تسمية الالدهايدات والكيتونات :

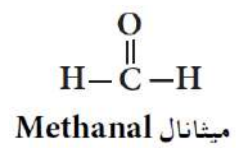
① نختار اطول سلسله كاربونيه تحتوي على مجموعة الكربونيل وترقم من الطرف القريب لها .

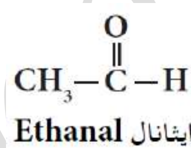
② يضاف المقطع (آل) الى الالكان المقابل اذا كان المركب الدهايد ويضاف المقطع (ون) اذا كان المركب كيتون .

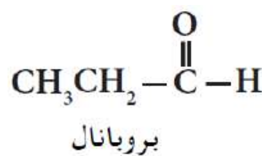
③ يذكر رقم مجموعة الكربونيل في الكيتون اما في الالدهايد فلا يذكر لانها في بداية المركب (دائماً رقم 1) .

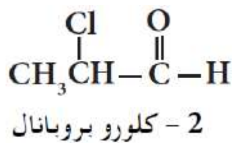
④ نتبع نفس بقية القواعد السابقه .

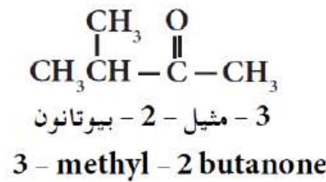
امثله :

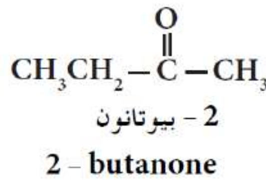


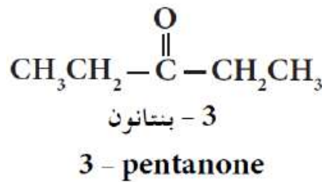




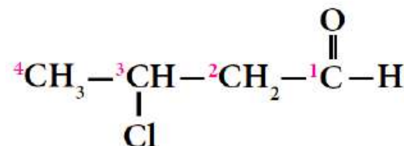




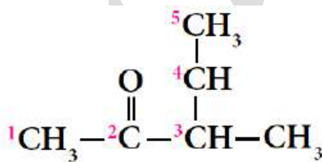




تمرين (7- 16) : ① اكتب الاسم النظامي لكل مما يأتي :



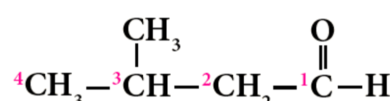
3–كلورو بيوتانال



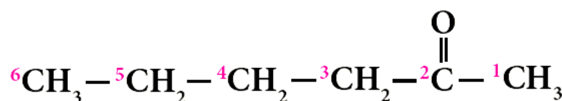
3–مثيل–2–بنتانون

② ارسم الصيغة البنائية لكل مما يأتي :

3–مثيل بيوتانال

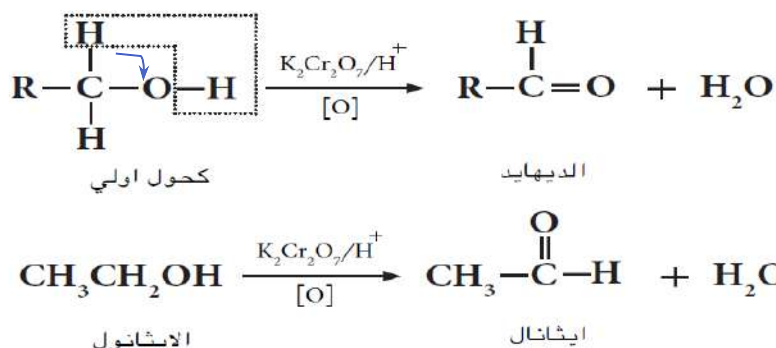


2–هكسانون



تحضير الالديهايدات والكيتونات :

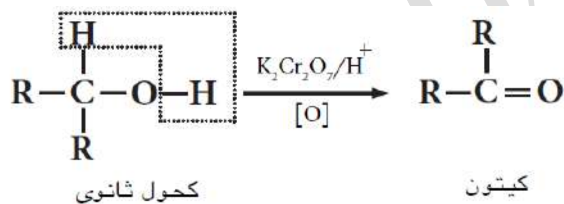
اكسدة الكحولات : تحضر الالديهايدات والكيتونات بالسيطرة على عملية اكسدة الكحولات الاولية والثانوية باستخدام محلول محمض لثنائي كرومات البوتاسيوم $K_2Cr_2O_7$ او البرمنكنات $KMnO_4$ فالكحول الاولي ينتج الديهايد :



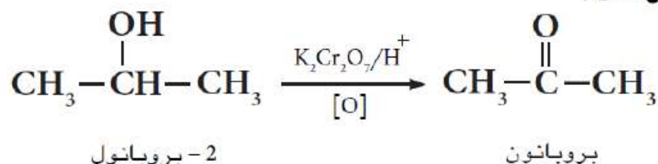
وعند بقاء الالدهايد في مزيج التفاعل فانه سوف يتأكسد الى حامض كاربوكسيلي (اكسده تامه) :



اما الكيتونات فتحضر من اكسدة الكحولات الثانوية :



مثال ذلك :

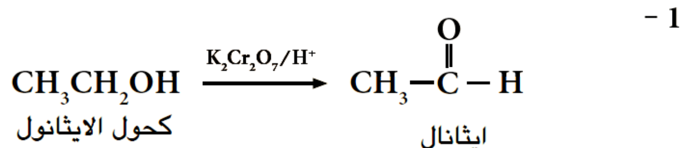


اما الكحول الثالثي فانه لا يتأكسد في هذه الظروف .

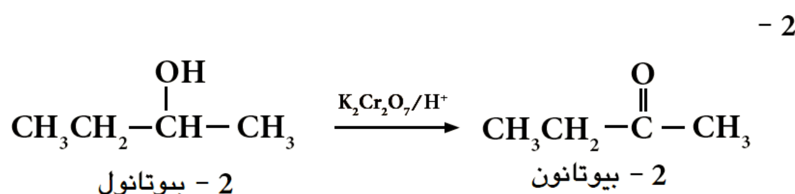
تمرين (7- 17) : حضر كلاً من المركبات التالية باستخدام كحول مناسب : ① ايثانال ② 2–بيوتانون ؟

الحل /

1 -



2 -



خواص الالديهايدات والكيتونات :

الخواص الفيزيائية :

① جميع الالديهايدات والكيتونات سوائل في درجة حرارة الغرفة عدا الفورمالديهايد(الميثانال)فهو غاز .

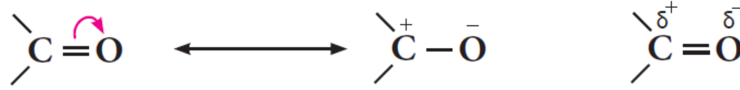
② تتميز الالديهايدات بامتلاكها روائح غير مقبولة بينما تمتلك الكيتونات روائح مقبولة وتكون كثافة هذه المواد اقل كثافة من الماء .

③ بسبب قطبية مجموعة الكاربونيل، تعتبر هذه المركبات قطبية ويمكنها ان تمتزج مع الماء كما تذوب في المذيبات العضوية .

④ تكون درجات غليان الالديهايدات والكيتونات اعلى من الالكانات المقابله، لكنها اقل من الكحولات التي لها كتل مولية متقاربة .

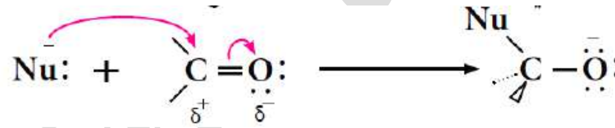
الخواص الكيميائية :

تعتبر مجموعة الكاربونيل في الالديهايدات والكيتونات مجموعة عالية القطبية ويمكن تمثيلها بالشكل الاتي :

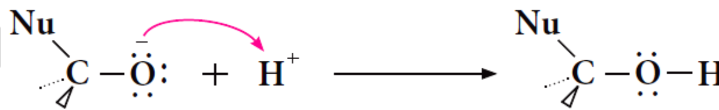


حيث ان كاربون الكاربونيل يهاجَم من قبل كاشف نيوكليوفيلي (:Nu) باحث عن النواة (غني بالالكترونات) ، اما الاوكسجين فيهاجَم من قبل كاشف الكتروفيلي باحث عن الالكترونات (فقير بالالكترونات) . تتفاعل الالديهايدات والكيتونات تفاعلات اضافة نيوكليوفيلية، وتكون بخطوتين :

① يهاجم النيوكليوفيل كاربون الكاربونيل مكونة اصرة جديدة تؤدي الى كسر الاصرة π بين الاوكسجين والكاربون حيث يذهب الزوج الالكتروني الى ذرة الاوكسجين وبذلك تصبح مشحونة بشحنة سالبة :

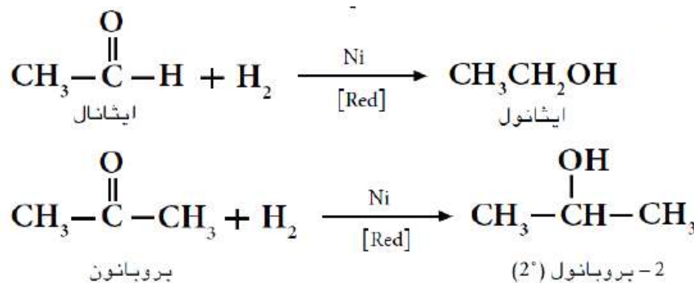


② مهاجمة الالكتروفيل(الكاشف الباحث عن الالكترونات) مثل ايون الهيدروجين H^+ :

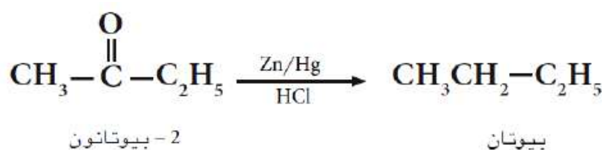


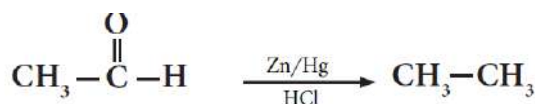
تفاعلات الالديهايدات والكيتونات :

أ) اختزالها بالهيدروجين الى الكحول : تختزل الالديهايدات والكيتونات الى الكحولات المقابله بمعاملتها مع H_2 بوجود Ni أو Pt كعامل مساعد حيث تعطي الالديهايدات كحولات اولية بينما تعطي الكيتونات كحولات ثانوية :



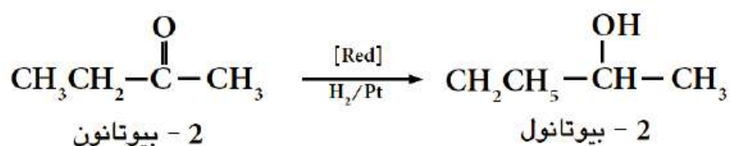
ب) اختزالها الى الالكانات (اختزال كلمنسون) : باستخدام ملغم (الزئبق-خارصين) في حامض الهيدروكلوريك :

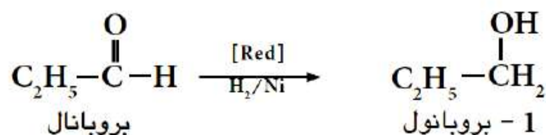




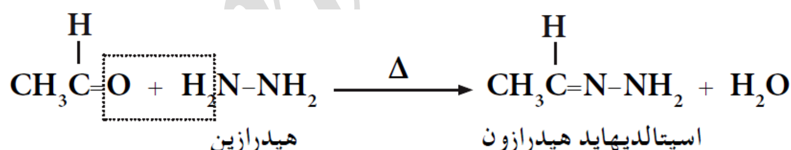
تمرين (7- 18) : اكمل المعادلتين الاتيتين :

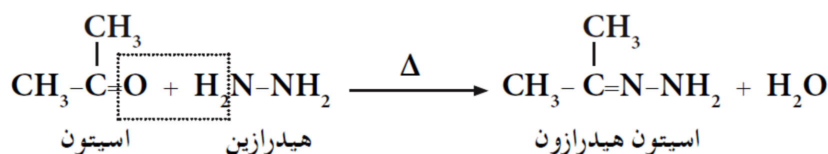
الحل /





ج) التفاعل مع الهيدرازين : لتعطي الهيدرازون (قواعد شيف) ، يستخدم هذا التفاعل للتعرف على وجود مجموعة الكاربونيل للالديهايد أو الكيتون، اذ تدل نواتج الهيدرازون (الملونة الصفراء البرتقالية) على وجود تلك المجموعة :

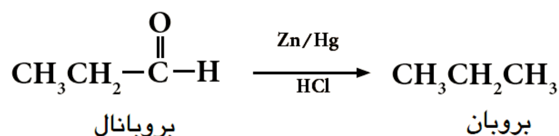


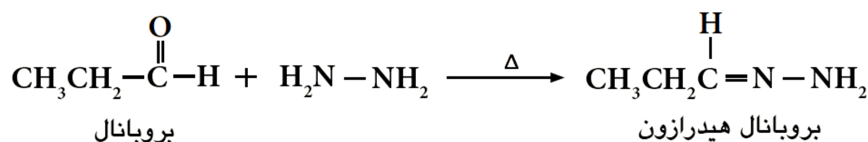


تمرين (7- 19) : ① حضر البروبان من البروبانال. ② اكتب تفاعل اضافة الهيدرازين الى البروبانال ؟

الحل /

①



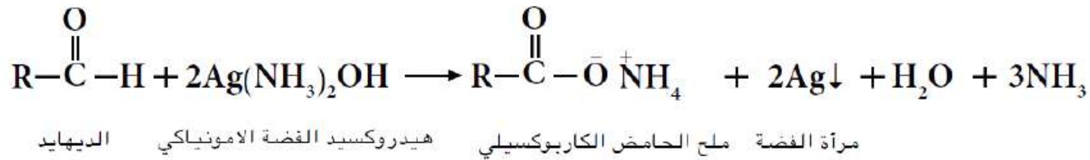


②

د) الاكسدة : نظراً لوجود ذرة هيدروجين مرتبطة بمجموعة كاربونيل الالديهايد وانعدامها في الكيتون تعتبر تفاعلات الاكسده بأستخدام كواشف معينه مهمه جداً في التمييز بينهما ، ومن هذه الكواشف :

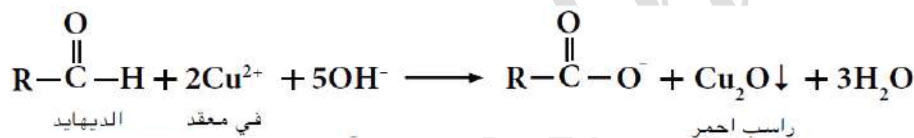
1) كاشف تولن Tollen's Reagent :

هو محلول هيدروكسيد الفضة الامونياكي $Ag(NH_3)_2OH$ يستخدم للكشف عن وجود الالديهايدات حيث يختزل في هذا التفاعل ايون الفضة من المحلول ليترسب على شكل فلز الفضة على جدران انبوبة التفاعل وعلى هيئة مرآة فضية مميزة جداً، دلالة على وجود مجموعة الالديهايد في الجزيء، بينما لا تتفاعل الكيتونات مع هذا الكاشف :



2) محلول فهلنك Fehling's Solution :

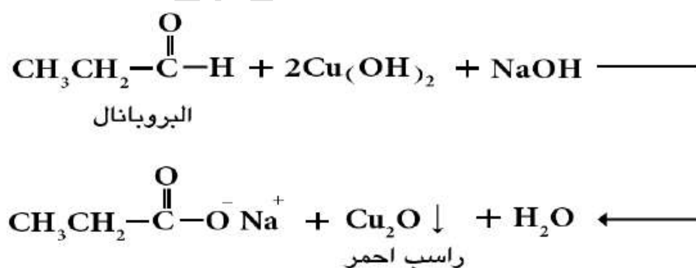
هو محلول لملح كبريتات النحاس (II) القاعديه (ازرق غامق) يحتوي على جذور سالبة مثل السترات والترترات لمنع تكون راسب هيدروكسيد النحاس لانها تكون معه معقدات مستقرة دائماً ، يستخدم للكشف عن وجود الالدهايدات حيث يختزل ايون النحاس الثنائي الى الاحادي وتكوين اوكسيد النحاس كراسب احمر ، بينما لايتفاعل مع الكيتونات :

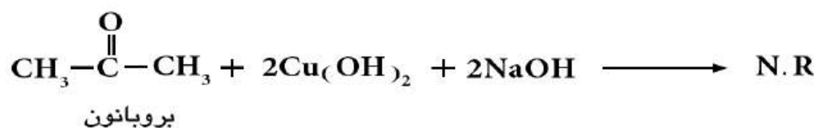


تمرين (7- 20) : كيف تميز عملياً بين مركب البروبانال والبروبانون باستخدام : أ - محلول فهلنك ب - كاشف تولن ؟

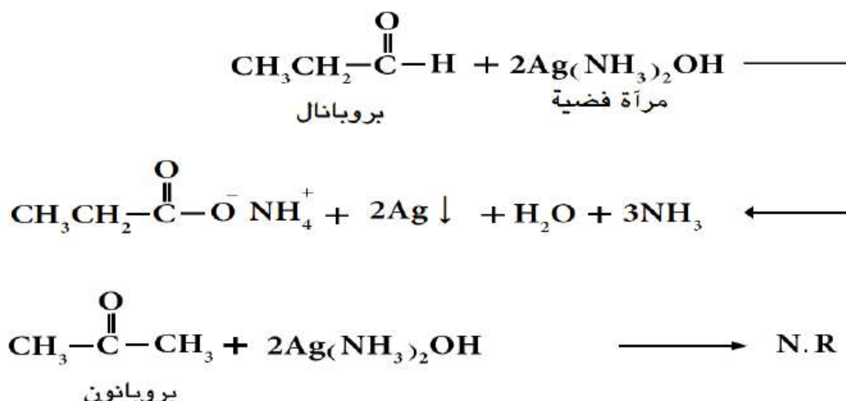
الحل /

أ)

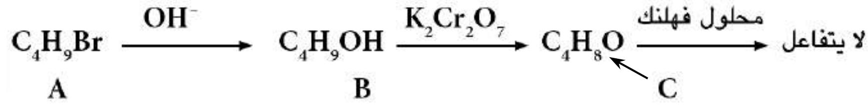




ب)



سؤال (7 – 16) : ادرس مخطط التفاعل الاتي وأجب على الأسئلة التي تليه :

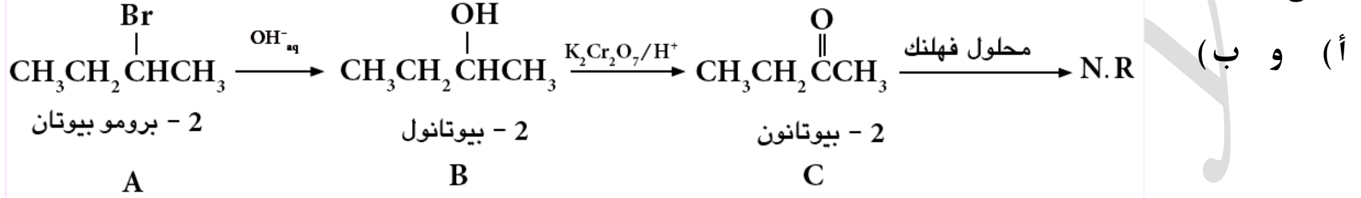


أ) اكتب الصيغ البنائية لكل من : A , B , C ؟ ب) أعط اسماء كل من : A , B , C ؟

ج) أيهّما درجة غليانْ أعلى B أم C ولماذا ؟ د) اكتب صيغة بنائية اخرى للمركب B لا يتأكسد بوساطة $KMnO_4$ المحمضة ؟

الحل /

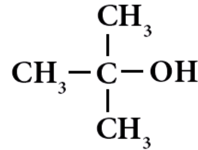
أ) و ب)



ج) المركب C كيتون اما B فهو كحول والذي يكون اعلى درجة غليان بسبب تكوينه اواصر هيدروجينيه بينيه .

د) الصيغه البنائيه الاخرى للمركب B هو كحول ثالثي

وهو لايتأكسد بواسطة البرمنكنات المحمضه ⇦



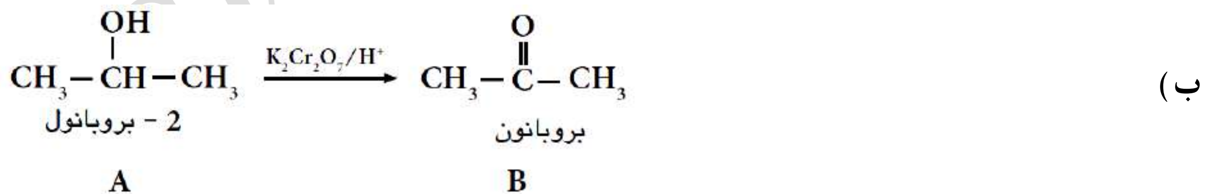
سؤال (7 – 22) : يتكون المركب A من ثلاث ذرات كاربون ، يتأكسد ليعطي المركب B وهذا بدوره لا يعطي كشف محلول فهلنك .وعند تفاعل المركب A مع فلز الصوديوم ينتج المركب C اما إذا اختزل المركب B فأنّه يعطي المركب A .

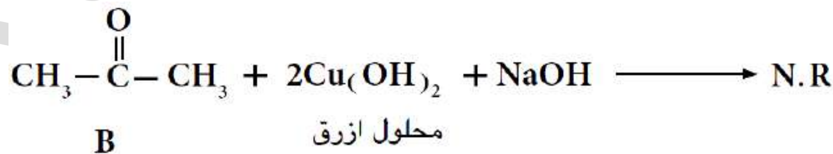
أ) اكتب الصيغ البنائية لكل من : A , B, C ؟ ب) اكتب المعادلات الكيميائية لتكوين المركبات A , B, C ؟

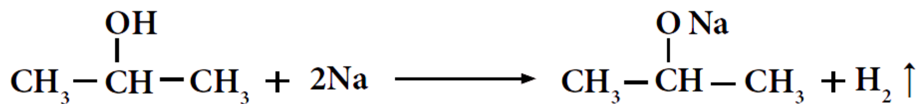
الحل /

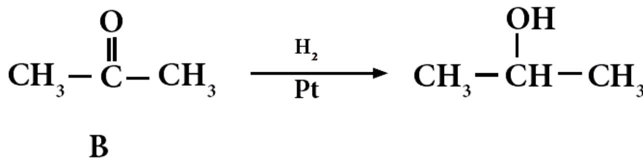
أ) المركب A هو كحول ثانوي يتأكسد فيعطي كيتون الذي لا يعطي كشف محلول فهلنك، ويتفاعل المركب A مع فلز الصوديوم ليعطي الكوكسيدات، وإذا اختزل الكيتون فأنه يعطي الكحول A .

ب)



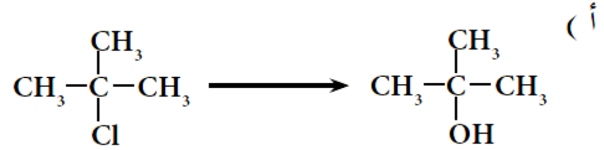




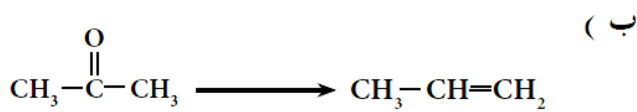


سؤال (7 – 14) : وضح بمعادلات كيميائية ، كيف تحدث التحولات الاتية :

أ)



ب)

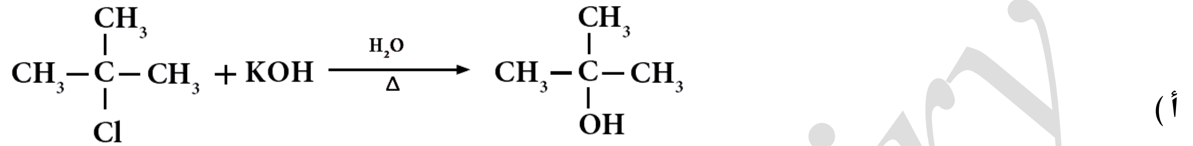


ج)

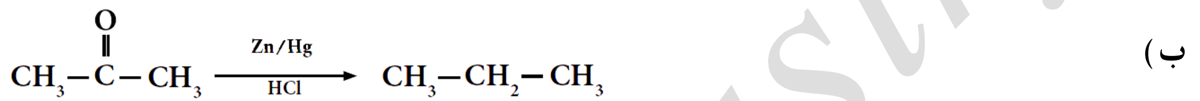


الحل /

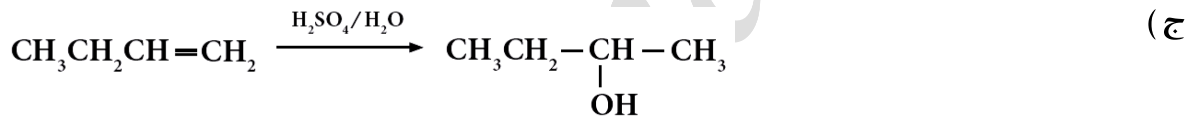
أ)



ب)



ج)



6 الحوامض الكاربوكسيلية Carboxylic acid :

مركبات عضويه تحتوي على مجموعة الكاربوكسيل (كاربونيل + هيدروكسيل) $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$ في احد طرفيها ،

صيغتها العامه $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$ ، وقانونها العام ($C_nH_{2n}O_2$) .

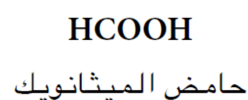
تسمية الحوامض الكاربوكسيلية :

① نختار اطول سلسله كاربونيه تحوي اكبر عدد ممكن من المعوضات وترقم من الطرف الذي يحتوي على مجموعة الكاربوكسيل وتعطى ذرة الكربون فيها رقم واحد دائماً .

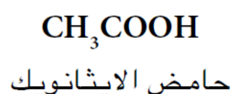
② نكتب اسم حامض اولاً ، ثم تسمى المجاميع المعوضه ان وجدت (كما مر بنا سابقاً) .

③ يكتب اسم الالكان المقابل لعدد ذرات الكربون في السلسله المختاره ويضاف له المقطع (ويك) .

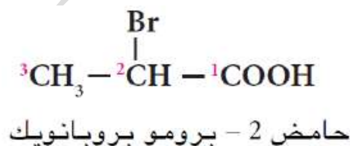
امثله :



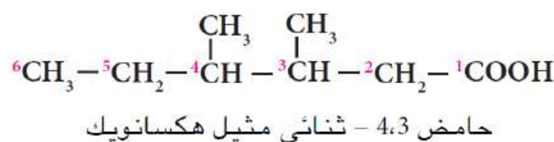
حامض الميثانويك



حامض الايثانويك

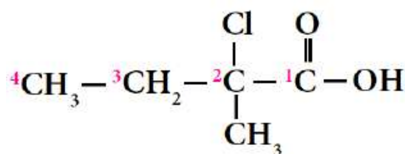


حامض 2 – برومو بروبانويك



حامض 4،3 – ثنائي مثيل هكسانويك

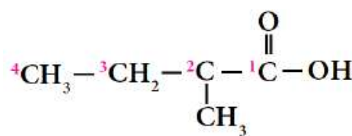
تمرين (7- 21) : ① اكتب الاسم النظامي للمركب :



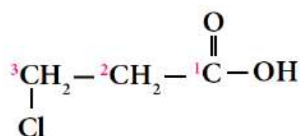
ج / حامض 2 – كلورو – 2 – مثيل بيوتانويك

② ارسم الصيغة البنائية لكل من المركبات الاتية : أ) حامض–2–مثيل بيوتانويك ، ب) حامض–3–كلورو بروبانويك :

ج /



أ)



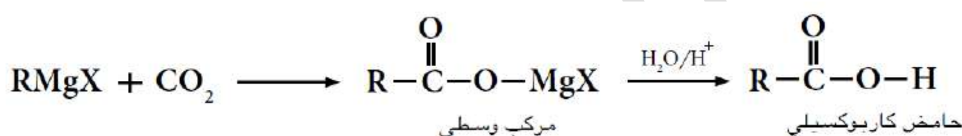
ب)

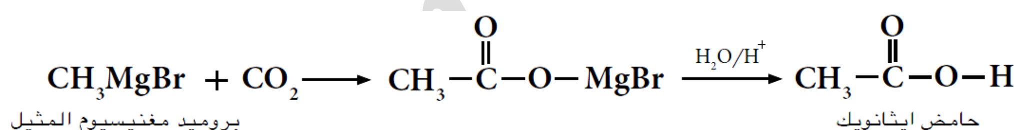
تحضير الحوامض الكاربوكسيلية :

هناك عدة طرائق لتحضير الحوامض الكاربوكسيلية منها ما سبق وان تطرقنا اليه، كأكسدة الكحولات الاولية (اكسده تامه) أو الالدهايد ، ومنها :

تفاعل كاشف كرينيارد مع غاز CO_2 ثم اجراء عملية التحلل المائي في وسط حامضي :

حيث نحصل على حامض كاربوكسيلي يحتوي على ذرة كاربون اضافيه كثر من مجموعة الالكيل المستخدمه في البدايه :

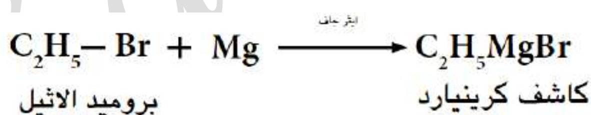


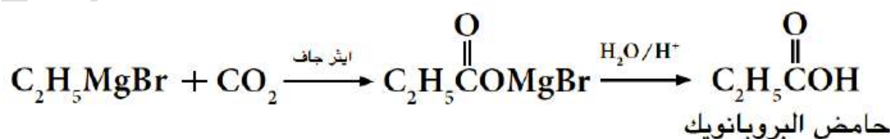


تمرين (7- 22) : حضر حامض البروبانويك من : 1) بروميد الاثيل 2) البروبانال ؟

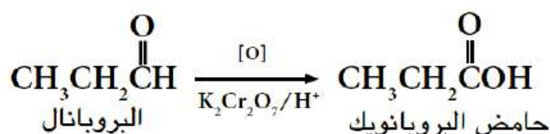
الحل /

1)





2)

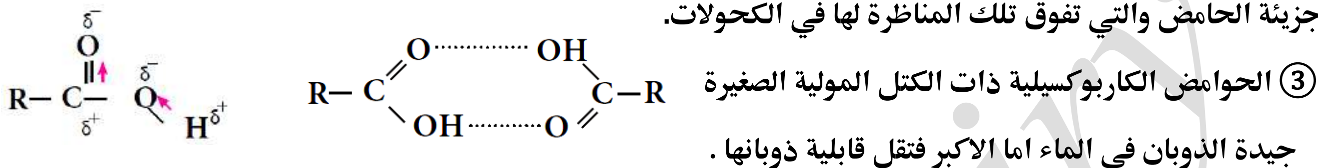


الخواص العامة للحوامض الكاربوكسيلية :

الخواص الفيزيائية :

① الحوامض الكاربوكسيلية ذات الكتل المولية الواطئة(اقل من C_{10}) سوائل ذات رائحة حادة وغير مقبولة .

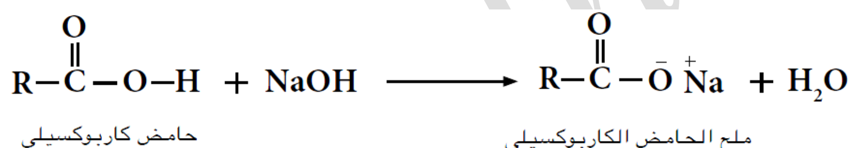
② تزداد درجات الغليان لها بزيادة كتلتها المولية وهي عادة اعلى من تلك للكحولات المقابلة لها، وهذا يرجع الى تكون اصرتين هيدروجينيتين بين كل جزيئتين من جزيئات الحامض بسبب الصفة القطبية الكبيرة لجزيئات مجموعتي الكاربوكسيل والهيدروكسيل في جزيئة الحامض والتي تفوق تلك المناظرة لها في الكحولات.



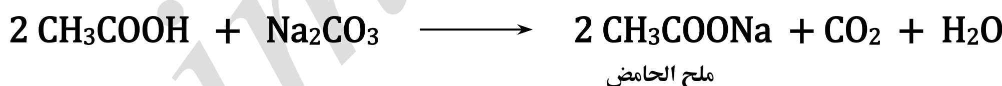
③ الحوامض الكاربوكسيلية ذات الكتل المولية الصغيرة جيدة الذوبان في الماء اما الاكبر فتقل قابلية ذوبانها .

الخواص الكيميائيه :

أ - حامضية الحوامض الكاربوكسيلية : تكتسب الحوامض الكاربوكسيلية صفتها الحامضية وذلك من قابليتها على فقدان بروتون مجموعة الكاربوكسيل مما يمكنها ان تتفاعل بسهولة مع القواعد لتكوين ملحاً وماء :

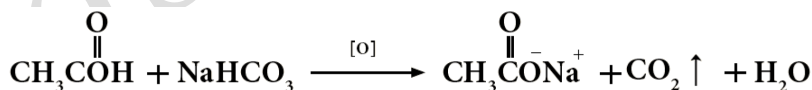


ب - التفاعل الحوامض مع الكاربونات والبيكاربونات : حيث تحرر غاز CO_2 وهو احد التفاعلات الهامة التي تستخدم للكشف عن مجموعة الكاربونيل في الحوامض العضوية الكاربوكسيلية :

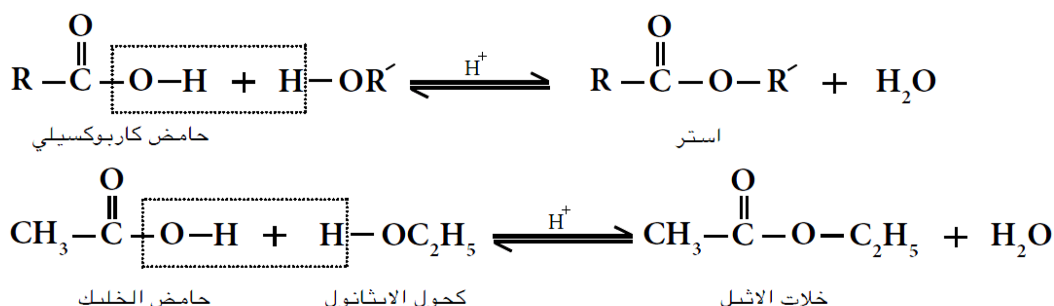


تمرين (7- 23) : اكتب معادلة تفاعل حامض الخليك مع بيكاربونات الصوديوم $NaHCO_3$ ؟

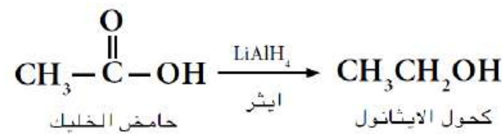
الحل /



ج - تفاعل الحوامض مع الكحولات (الاسترة) : بوجود عامل مساعد مناسب مثل H_2SO_4 أو HCl لتكوين الاستر المقابل وهو تفاعل انعكاسي (باتجاهين) :

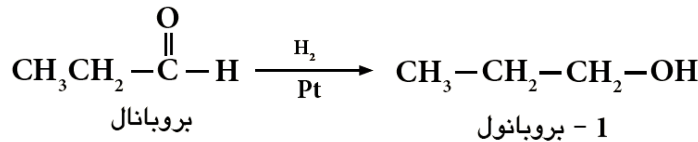


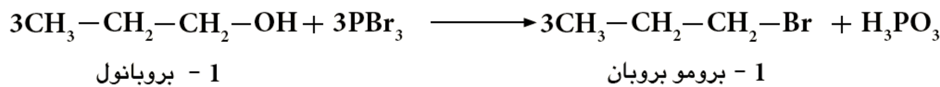
د - اختزال الحوامض الكاربوكسيلية : باستخدام عوامل مختزله مثل هيدريد الليثيوم الالمنيوم $LiAlH_4$ لتعطي الكحولات الاوليه ولكنها لا تختزل باستخدام H_2 / Ni :

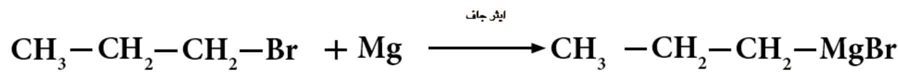


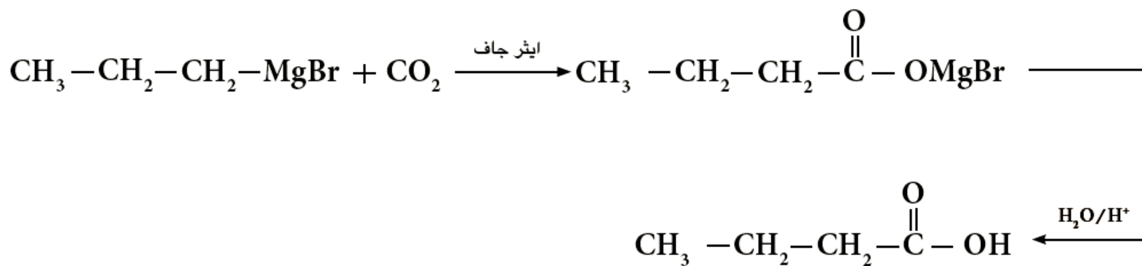
تمرين (7- 24) : مبتدأً بالبروبانال حضر حامض البيوتانويك ؟

الحل /



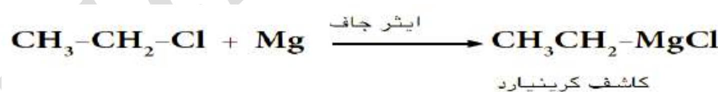


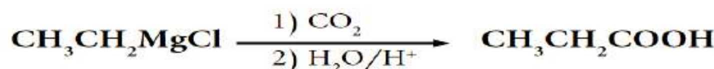




مثال (7- 9) : مبتدأ بكلوريد الاثيل حضر حامض البروبانويك ؟

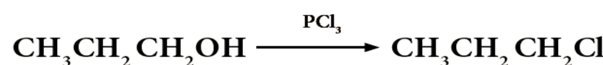
الحل /



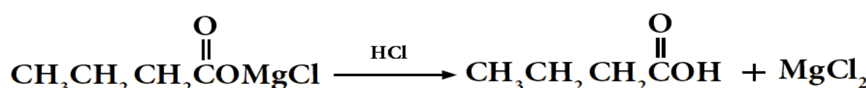


تمرين (7- 25) : حضر حامض البيوتانويك من كحول البيوتانول ؟

الحل /

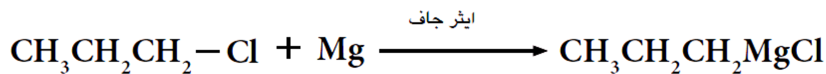


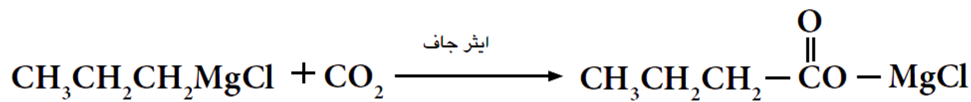


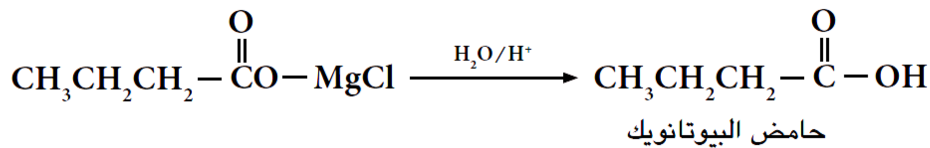


سؤال (7 – 11) : اكتب ممثلاً بالمعادلات تحضير حامض البيوتانويك، باستخدام كاشف كرينيارد وهاليد الكيل مناسب ؟

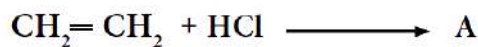
الحل /

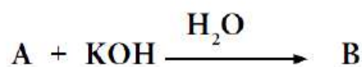


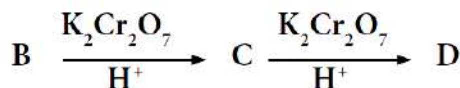




سؤال (7 – 12) : فيما يأتي سلسلة من التفاعلات التي تبدأ بالايثين $CH_2=CH_2$ اكتب الصيغ البنائية لكل من النواتج العضوية بدءاً من A الى E ؟

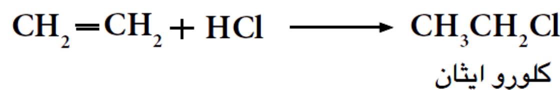


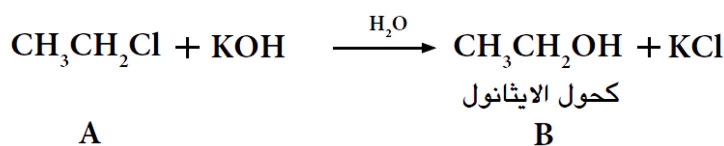


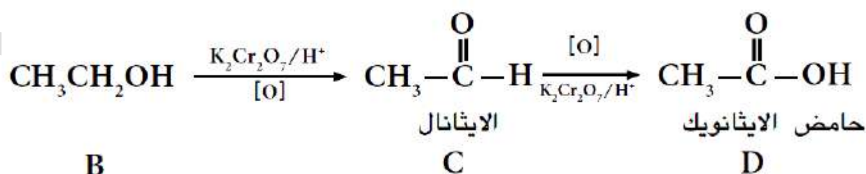


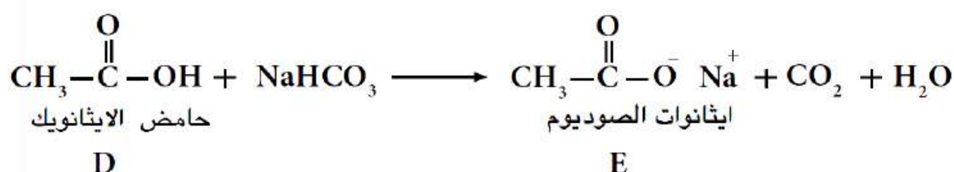


الحل /

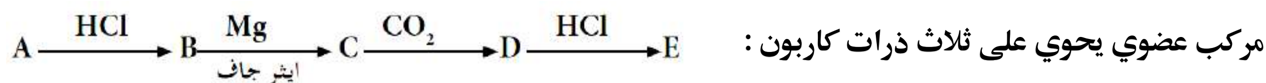




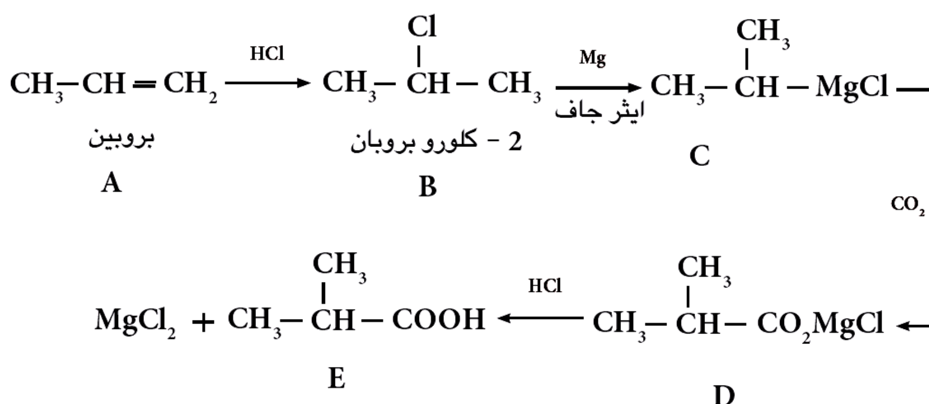




سؤال (7 – 20) : استنتج الصيغ البنائية للمركبات العضوية A , B , C , D, E في مخطط التفاعلات التالية اذا علمت ان A مركب عضوي يحوي على ثلاث ذرات كاربون :



الحل /



7 الاسترات Esters :

مواد عضوية مشتقة من الحوامض الكاربوكسيلية حيث تشترك معها بوجود الجزء $(R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-)$ الا انها تختلف عنها في الجزء المرتبط بذرة الاوكسجين ، الصيغة العامة للاسترات $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-R'$ وقانونها العام $C_nH_{2n}O_2$.

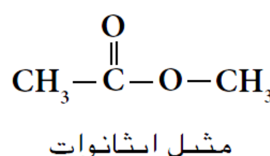
تسمية الاسترات :

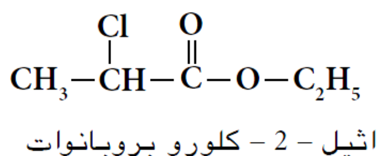
① يقسم الاستر الى قسمين ايمن (R-) وايسر $(R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-)$ ويسمى الجزء الايمن اولاً وهو الالكيل.

② يرقم الجزء الايسر من طرف كاربون الكربونيل وتسمى المجاميع المعوضه عليه (ان وجدت) كما مر بنا سابقاً .

③ يسمى الالكان المقابل لعدد ذرات C في الجزء الايسر مع اضافة المقطع (وات) اليه .

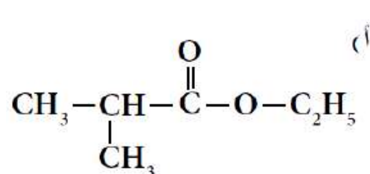
امثله :





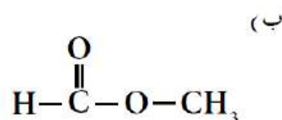
تمرين (7- 26) : ① اكتب الاسم النظامي لكل مما يأتي :

أ)



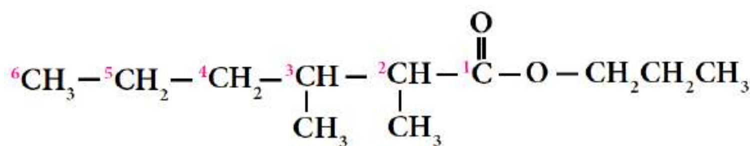
اثيل –2–مثيل بروبانوات

ب)



مثيل ميثانوات

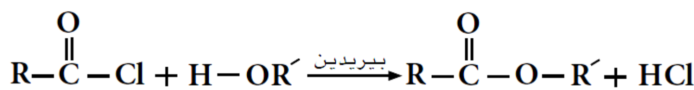
② ارسم الصيغة البنائية للمركب الاتي : بروبيل -3،2- ثنائي مثيل هكسانوات :

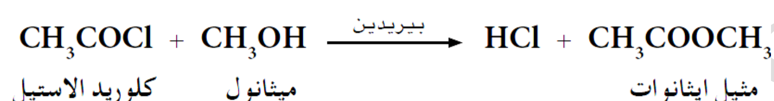


تحضير الاسترات :

من تفاعل الحامض الكاربوكسيلي مع الكحول : (راجع تفاعلات الحوامض الكربوكسيليه)

من تفاعل كلوريد الحامض الكاربوكسيلي مع الكحول بوجود البيريدين :

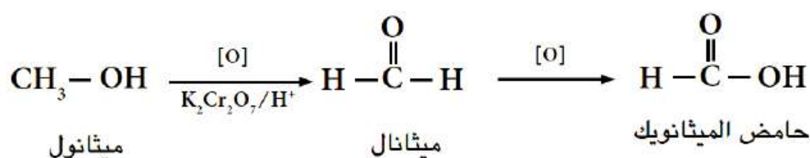


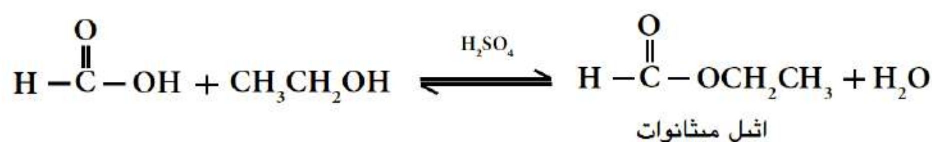


يستفاد من البيريدين في ازالة HCl المتكون .

تمرين (7- 27) : ① مبتدئاً بالميثانول حضر اثيل ميثانوات ؟

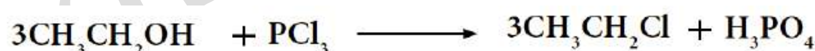
الحل /

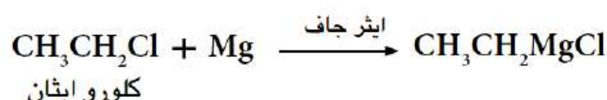


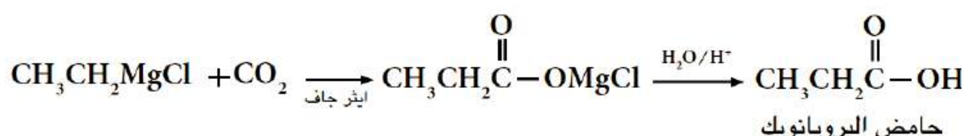


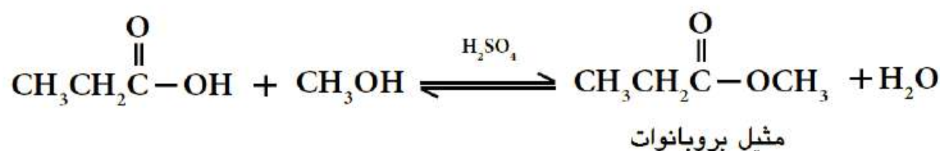
② مبتدئاً بالايثانول حضر مثيل بروبانوات ؟

الحل /



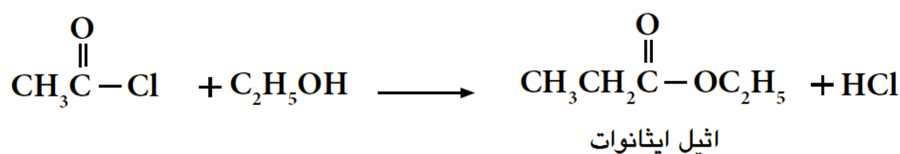






③ مبتدئاً بكلوريد الاستيل حضر اثيل ايثانوات ؟

الحل /



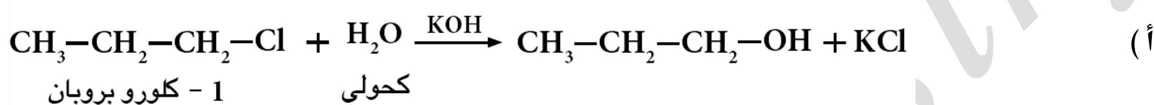
سؤال (7 – 3) : اكتب المعادلات الكيميائية التي تمثل تحضير المركبات الآتية من المادة الاولية المذكورة واي مواد اخرى مناسبة :

أ) 1- بروبانول من 1- كلورو بروبان ؟ ب) الايثانول من الايثين ؟

ج) الايثانال من الايثانول ؟ د) ايثانوات الصوديوم من مثيل ايثانوات ؟

الحل /

أ)



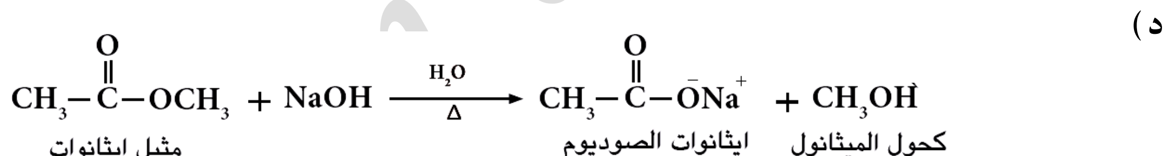
ب)



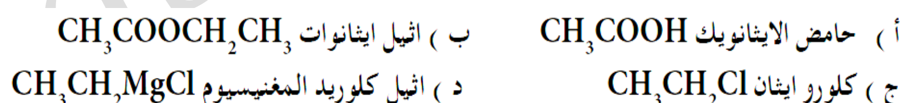
ج)



د)

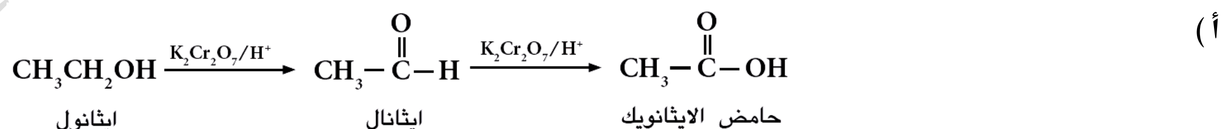


سؤال (7 – 18) : اكتب معادلات كيميائية تبين تحضير المواد التالية، مبتدئاً من الايثانول وأي مواد غير عضوية او عضوية مناسبة :

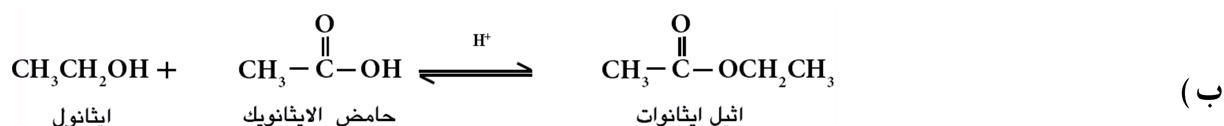


الحل /

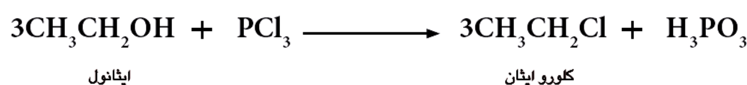
أ)



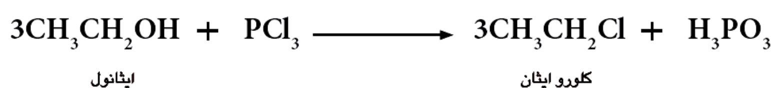
ب)

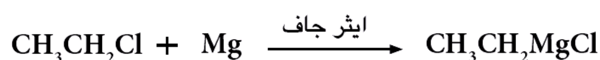


ج)



د)

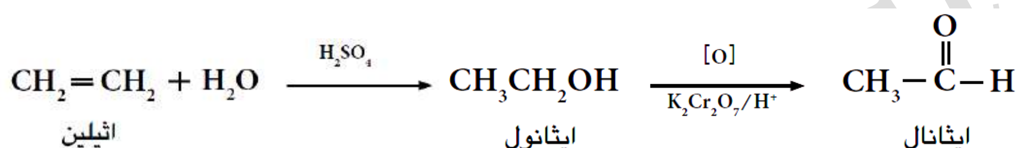




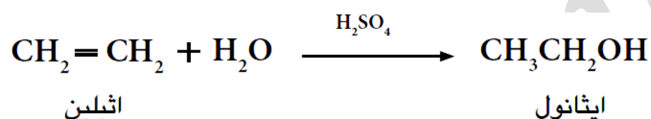
سؤال (7 – 19) : مبتدأً من الاثيلين $CH_2=CH_2$ بين بالمعادلات تحضير كل من : أ) الايثانال ب) اثيل كلوريد المغنيسيوم ج) اثيل هكسانوات ؟

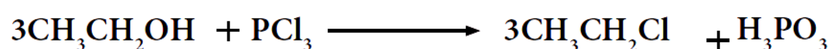
الحل /

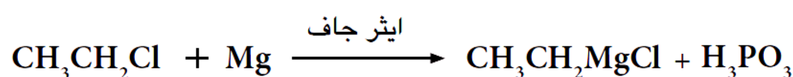
أ)



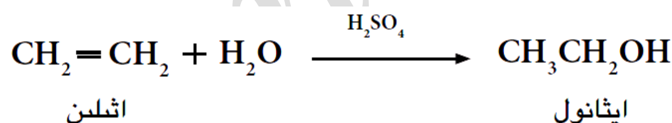
ب)

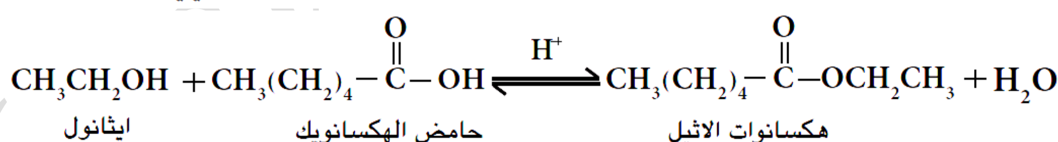






ج)

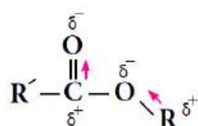




الخواص الفيزيائية للاسترات :

① تظهر الاسترات صفة قطبية في جزيئاتها إلا انه يقل تأثيرها على الجزيء بازدياد الجزء الهيدروكاربوني غير القطبي

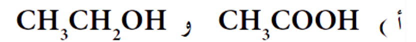
② لا يمكنها ان تكون اواصر هيدروجينية بينية بين جزيئاتها، لذا فان درجات غليانها اقل مما هي عليه في الحوامض الكاربوكسيلية المقابلة

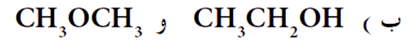


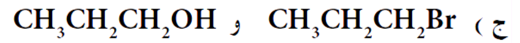
③ . لا يمكن لمعظم الاسترات ان تذوب في الماء لكنها تذوب في اغلب المذيبات العضوية .

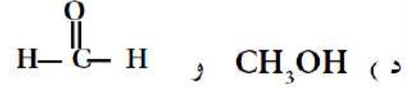
④ يمكن استخدام هذه المركبات كمذيبات عضوية جيدة لمواد عضوية كثيرة

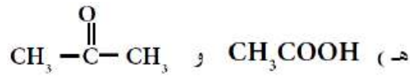
إثرائي : حدد المركب العضوي الاعلى درجة غليأنْ في كل زوج من المركبات الاتية :







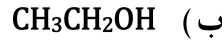






الحل /

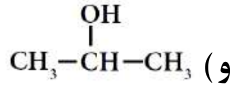






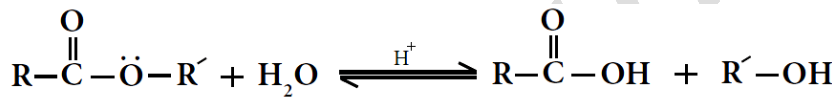


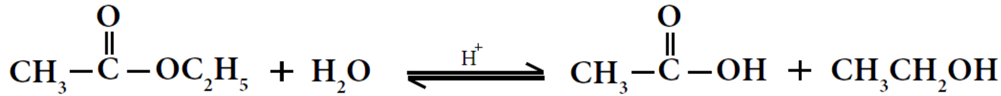




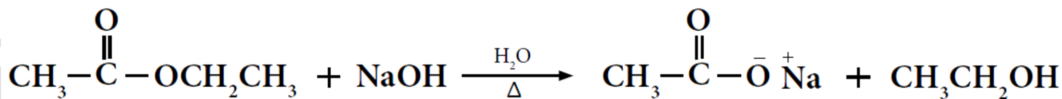
الخواص الكيميائية للاسترات :

أ - التحلل المائي للاستر في محيط حامضي : هو عكس التفاعل المستعمل لتحضيرها من الكحولات مع الحوامض الكاربوكسيلية (عكس الاستره) حيث تتضمن اضافة جزيئة ماء بوجود عامل مساعد مثل H_2SO_4 أو HCl (تفاعل انعكاسي) ليعطي كحول + حامض كربوكسيلي :



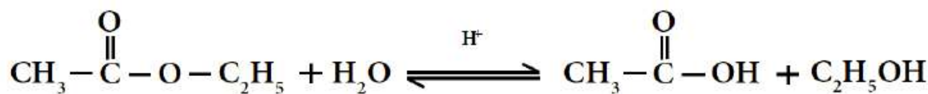


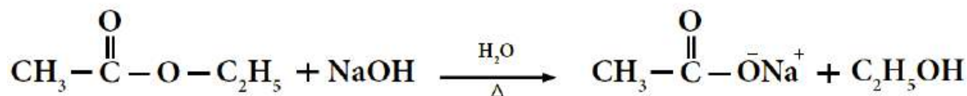
ب - التحلل المائي للاستر في محيط قاعدي : حيث يتفاعل مع جزيء الماء في وسط قاعدي مثل $NaOH$ لينتج ملح الصوديوم للحامض الكاربوكسيلي مع الكحول ويستخدم بشكل واسع في تحضير الصابون (الصوبنه) ، كما يعتبر كشفاً عن الاسترات :



تمرين (7- 28) : اكتب تفاعلات التحلل المائي لاثيل ميثانوات مرة في وسط حامضي واخر في وسط قاعدي ؟

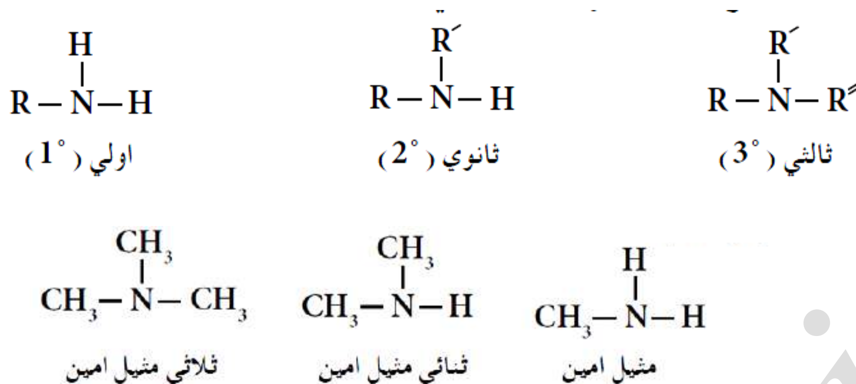
الحل /





⑧ الامينات Amins :

تعتبر الامينات مشتقات للامونيا NH_3 حيث تحل مجموعة الكيل واحدة أو أكثر محل ذرات الهيدروجين فيها ، وتصنف الى امينات اوليه ، ثانويه ، ثالثيه اعتماداً على عدد مجاميع الالكيل المستبدله في الامونيا الصيغه العامه $R\text{-}NH_2$ والقانون العام ($C_nH_{2n+3}N$) :



تسمية الامينات :

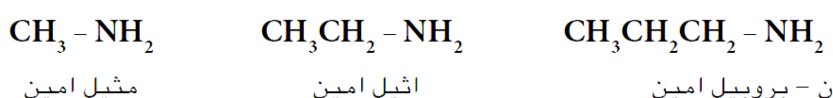
أ - تسمية الامينات وفق الطريقة الشائعة :

① تسمى مجموعة الالكيل المرتبطة بذرة النتروجين ويتبع بكلمة امين

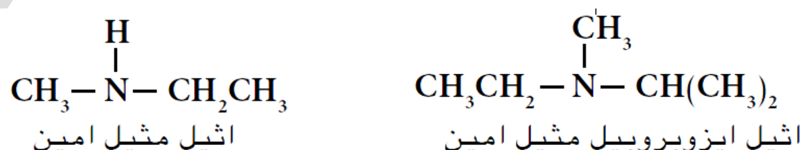
② تستخدم المقاطع ثنائي ، ثلاثي للدلاله على عدد مجاميع الالكيل المتشابهه المرتبطه بذرة النتروجين .

③ تسمى مجاميع الالكيل المرتبطة بذرة النتروجين، اذا كانت مختلفة حسب الاحرف الابجدية الانكليزيه

امثله :







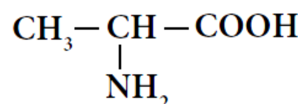
ب - تسمية الامينات حسب نظام IUPAC :

① تعامل مجموعة الامين NH_2 معاملة أي مجموعه معوضه .

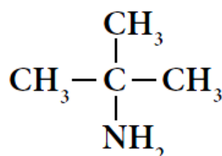
① نختار اطول سلسلة كاربونية وترقم من الطرف القريب لذرة الكربون الحاملة لمجموعة الامين .

② نتبع نفس القواعد المذكورة في تسمية المركبات السابقة .

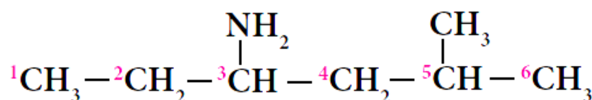
امثله :



حامض 2 – امينو البروبانويك



2 – امينو – 2 – مثيل بروبان

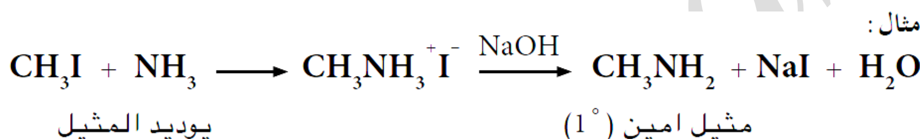


3 – امينو –5– مثيل هكسان

تحضير الامينات :

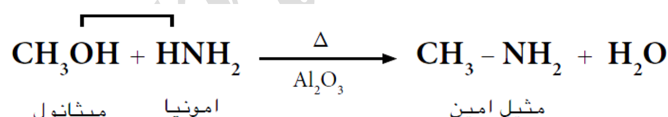
① **تفاعل الامونيا مع هاليدات الالكيل : حيث يسخن هاليد الالكيل مع محلول الامونيا الكحولي في انبوبة اختبار محكمة :**

مثال :



وهذه الطريقة غير ناجحة مختبرياً لان الناتج عبارة عن مزيج من عدة امينات، اولية وثانوية وثالثية، فيصعب فصلها عن بعضها، لذا سوف نعتبرها خاصه بتحضير الامينات الاولية فقط .

② **تفاعل الكحولات مع الامونيا : حيث يمرر بخار الكحول والامونيا على الالومينا الساخنه Al_2O_2 عند درجة حراره 400 °C :**



وهذا التفاعل شأنه شأن التفاعل اعلاه حيث ينتج مزيج من الامينات الاولية والثانوية والثالثية، لكنه عند استخدام زيادة كبيرة من الامونيا ممكن الحصول على الامين الاولي كناتج رئيسي .

الخواص الفيزيائية :

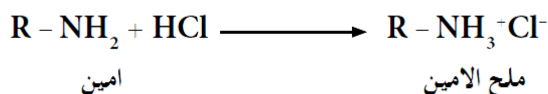
① **تمتلك الامينات ذات الكتل المولية الواطئة رائحة مشابهة لرائحة الامونيا تكون غازات او سوائل في درجة حرارة الغرفة .**

② **بسبب قطبية هذه المركبات لذلك يمكنها ان تكون اواصر هيدروجينية بينية لهذا تكون ذات درجات غليان اعلى من تلك للمركبات المقابلة لها غير القطبية .**

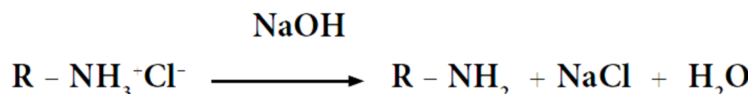
③ **قابلة للذوبان في الماء بسبب قابليتها لتكوين اواصر هيدروجينية مع جزيئات الماء ، كما يمكنها ايضاً الذوبان في بعض المذيبات العضوية مثل البنزين والايثر .**

الخواص الكيميائية :

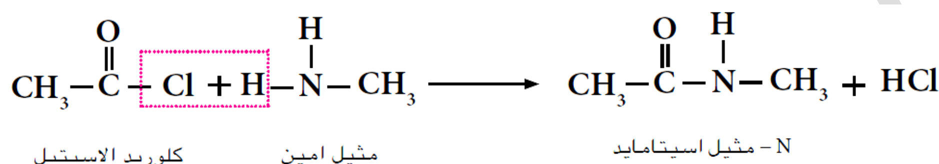
① تعتبر الامينات قواعد، بسبب وجود المزدوج الالكتروني غير المشترك (زوج حر) لذرة النتروجين والذي يمكن ان يكون اصرة جديدة مع بروتون او حوامض لويس ويدل على ذلك قدرتها على التفاعل مع الحوامض مثل HCl :



ومن شأن هذا الملح ان يعود ثانية الى الامين الاصلي بمفاعلته مع قاعدة قوية مثل NaOH :



② تتفاعل الامينات مع كلوريدات الحامض (الاسيلة) لتكون مركبات عضوية تسمى الاميدات :

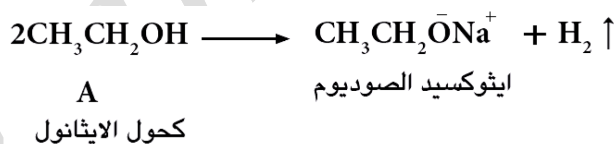


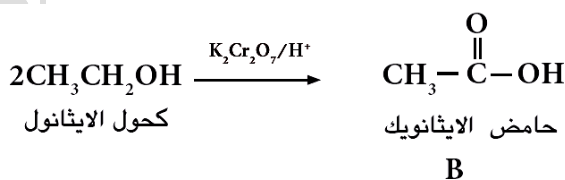
إثرائي : مركب عضوي A يحتوي على ذرتي كاربون ، يتفاعل مع فلز الصوديوم مطلقاً غاز الهيدروجين ، ولدى اكسدته كلياً بوجود دايكرومات البوتاسيوم $K_2Cr_2O_7$ في وسط حامضي تكون المركب العضوي B فوجد أنْ محلول المركب يغير لون ورقة زهرة الشمس الى الاحمر، كما أنّه يتفاعل B مع NaHCO مطلقاً غاز CO_2 ، لدى تسخين مزيج من المركبين A و B بوجود قطرات من حامض مركز قوي، تكون المركب العضوي C المتميز برائحته العطرة .

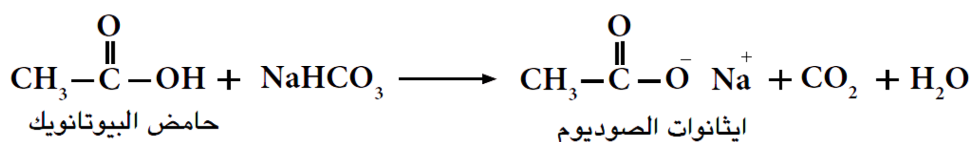
أ) اكتب الصيغ البنائية لكل من المركبات C وB وA

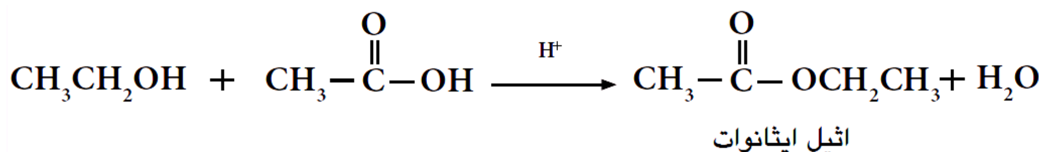
ب) اكتب معادلات التفاعل الحاصلة.

الحل /









سؤال (7 – 21) : عبر بصيغ تركيبيه وبالمعادلات الكيميائيه لكل من : 1) التحلل المائي للبروبين بوجود حامض الكبريتيك ثم اكسدة الناتج ؟ 2) مبتدئاً بالايثانال وتحتاج اليه حضر الايثان وكذلك اثيل الامين ؟

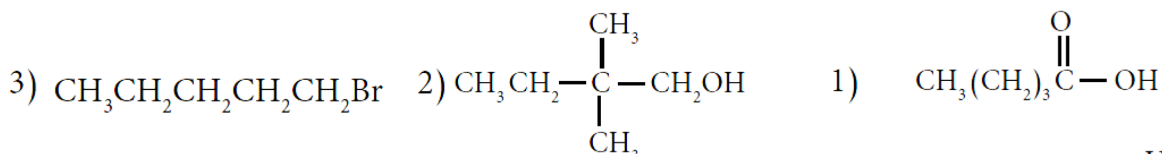
الحل /

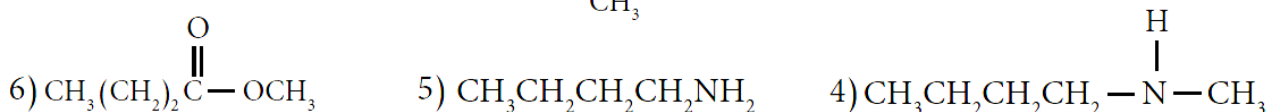
① بروبين ←(تحلل مائي) بروبانول ←(اكسده) بروبانال

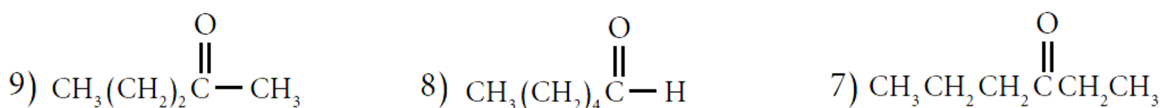
② ايثانال ←(Hg,Zn/HCl) ايثان

③ ايثانال ←(اكسده) ايثانول ←(امونيا / الومينا ساخنه) اثيل امين

سؤال (7 – 5) :اعط اسماء المركبات العضوية التالية على وفق نظام ايوباك ؟







الحل /

1) حامض البنتانويك — 2) 2،2–ثنائي مثيل بيوتانول — 3) 1–برومو بنتان

4) مثيل امين بيوتيل — 5) 1–امينو بيوتان — 6) مثيل بيوتانوات

7) 3–هكسانون — 8) هكسانال — 9) 2–بنتانون

سؤال (7 – 6) : ما الصيغة البنائية للمركبات العضوية الاتية :

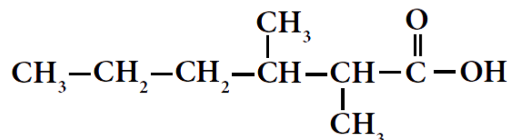
1) حامض2،3– ثنائي مثيل الهكسانويك — 2) 2– اثيل هبتانول — 3) 2 – مثيل - 2 - بنتانول

4) 3 – كلورو هكسان — 5) ثنائي بيوتيل ايثر — 6) بيوتيل بيوتانوات

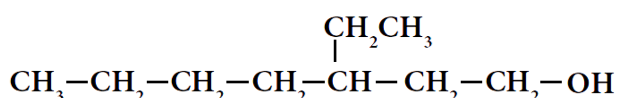
7) 3– مثيل - 4 - هبتانون — 8) 3– اثيل - 2 - امينوهكسان — 9) 2– امينو - 2 - مثيل بيوتان

10) حامض - 3 - مثيل بنتانويك ؟

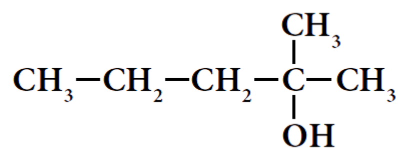
الحل /



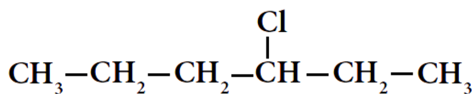
1



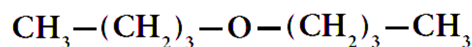
2



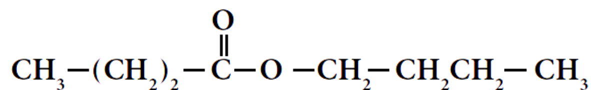
3



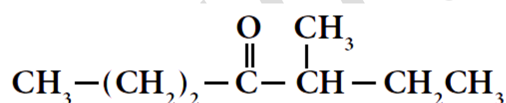
4



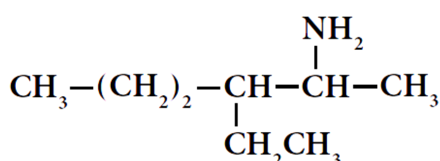
5



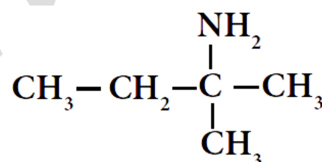
6



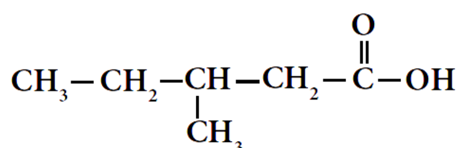
7



8



9

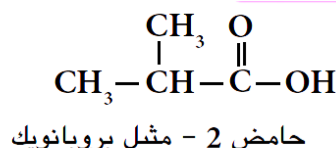


10

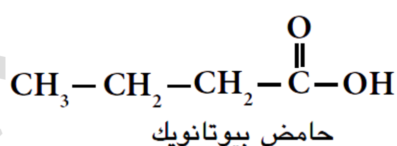
سؤال (7 – 7) : اكتب بعض الصيغ البنائية المحتملة لكل من المركبات الاتية مع تبيان المجموعة الوظيفية فيها واكتب اسمائها حسب نظام ايوباك : $C_4H_8O_2$ C_4H_8O C_2H_7N C_4H_9OH ؟

الحل /

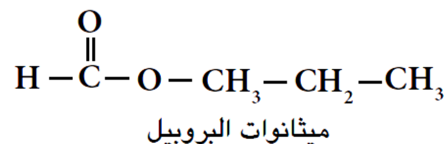
① المركب $C_4H_8O_2$ حامض كاربوكسيلي أو استر المجموعه الوظيفيه لهما هي مجموعة الكربوكسيل والمركبات المحتمله هي :



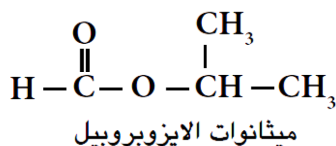
حامض 2 - مثيل بروبانويك



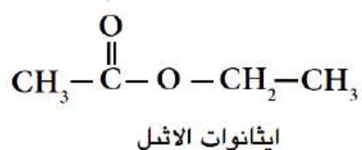
حامض بيوتانويك



ميثانوات البروبيل

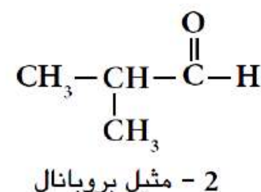


ميثانوات الايزوبروبيل

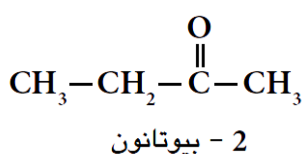


ايثانوات الاثيل

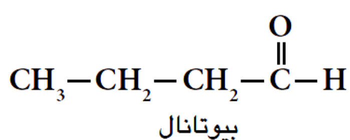
② المركب C_4H_8O الدهايد أو كيتون المجموعه الوظيفيه لهما هي مجموعة الكربونيل والمركبات المحتمله هي :



2 - مثيل بروبانال

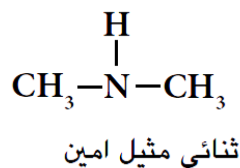


2 - بيوتانون

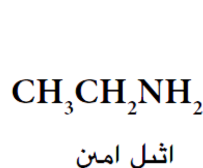


بيوتانال

③ المركب C_2H_7N أمين المجموعه الوظيفيه لهما هي مجموعة الامين والمركبات المحتمله هي :

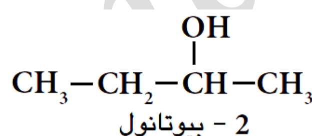


ثنائي مثيل امين

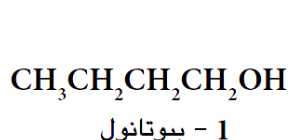


اثيل امين

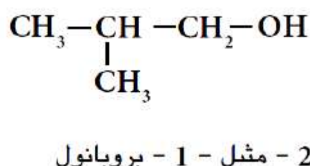
④ المركب C_4H_9OH كحول المجموعه الوظيفيه لهما هي مجموعة الهيدروكسيل والمركبات المحتمله هي :



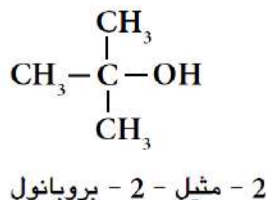
2 - بيوتانول



1 - بيوتانول



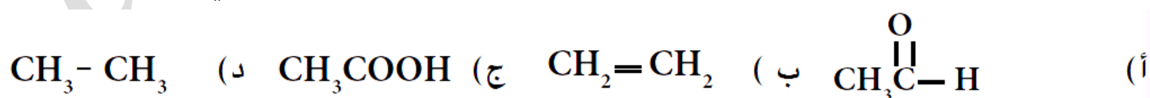
2 - مثيل - 1 - بروبانول



2 - مثيل - 2 - بروبانول

سؤال (7 – 10) : اختر الاجابة الصحيحة فيما يأتي :

1) عند تسخين الايثانول CH_3CH_2OH مع حامض الكبريتيك المركز ينتج المركب العضوي :



2) المركب الناتج من اكسدة المركب 2 – بروبانول باستخدام $K_2Cr_2O_7$ في وسط حامضي هو :

أ) بروبانال ب) بروبانون ج) بروبين د) حامض البروبانويك

3) عند اختزال البروبانال بوساطة H_2 وبوجود Ni فأن المركب الناتج :

أ) حامض البروبانويك ب) 1–بروبانول ج) 2–بروبانول د) بروبانون

4) الغاز الناتج من تفاعل فلز الصوديوم مع كحول الايثانول :

أ) CO_2 ب) O_2 ج) CO د) H_2

5) عند اضافة ملغم (الزئبق - خارصين) الى الايثانال بوجود حامض HCl ينتج :

أ) كحول اولي ب) كحول ثانوي ج) كحول ثالثي د) الكان

6) الغاز الناتج من تفاعل حامض الايثانويك مع كاربونات الصوديوم الهيدروجينية هو :

أ) H_2 ب) CO_2 ج) O_2 د) CO

7) يستخدم كاشف لوكاس اللامائي $(HCl / ZnCl_2)$ للتميز بين :

أ) الكحولات الاوليه والثانويه والثالثيه ب) الالدهايد والكيتون ج) الامينات الاوليه والثانويه

8) عدد الصيغ البنائية المحتملة للمركب $C_3H_6Br_2$ هو :

أ) 2 ب) 3 ج) 4 د) 5

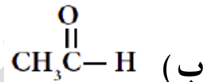
9) يمكن أنْ تتكون اواصر هيدروجينية ضمنية بين المادة الاتية :

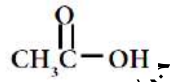
أ) 2–بروبانون ب) بروبانال ج) ثلاثي مثيل امين د) 2–مثيل–2–بروبانول

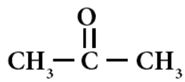
10) تتكون المرآة الفضية نتيجة مفاعلة محلول هيدروكسيد الفضة الامونياكي $Ag(NH_3)_2OH$ لاحد المركبات الاتيه وهو مايدعى كاشف تولن : أ) كيتون ب) الدهايد ج) كحول ثانوي د) الكان

11) اي من المركبات الاتية تتفاعل مع محلول فهلنك :

أ) 

ب) 

ج) 



12) نوع التفاعل الذي يحول البروبانون الى 2 – بروبانول يسمى تفاعل :

أ) تأكسد ب) حذف ج) اختزال د) استبدال

الحل /

1) ب	2) ب	3) ب	4) د	5) د	6) ب
7) أ	8) ج	9) ب	10) ب	11) ب	12) ج

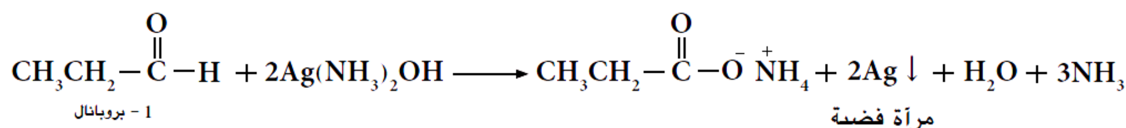
سؤال (7 – 13) : كيف تميز مختبرياً بين كل زوج من المركبات الاتية :

1) بروبانال و بروبانون 2) بيوتانال و حامض البيوتانويك 3) الايثانول و حامض الايثانويك

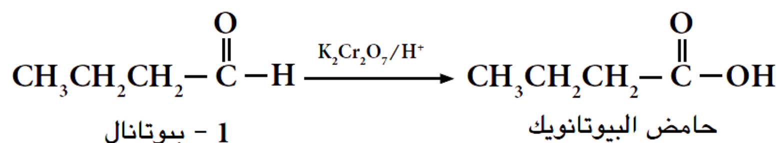
4) 1– بنتانول و بنتان 5) 2 – مثيل - 2 - بروبانول و - 1 بروبانول 6) اثيل امين و الايثأن

الحل /

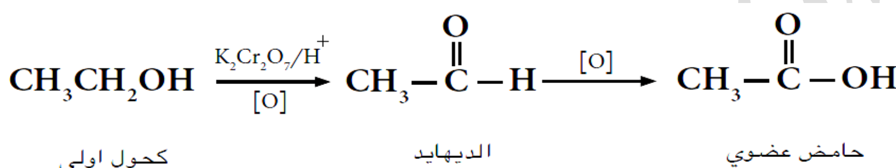
1) نستخدم كاشف تولن(هيدروكسيد الفضة الامونياكي)للتميز بينهما حيث يتفاعل 1–بروبانال لكونه الديهايد يحوي هيدروجين حامضية فيكون مرآة الفضة، اما البروبانون فهو كيتون لا يعطي هذا الكشف :



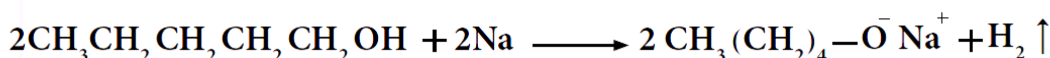
2) البيوتانال الديهايد يمكن اكسدته الى حامض البيوتانويك اما حامض البيوتانويك فلا يتأكسد :



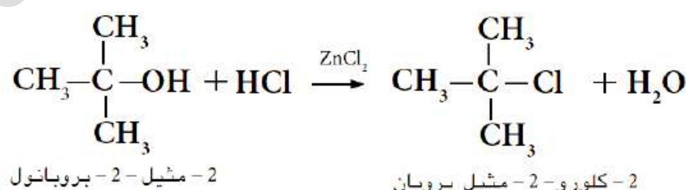
3) الاكسده بأستخدام ($K_2Cr_2O_7$ / H_2SO_4) حيث يتأكسد كحول الايثانول الى الايثانال وباستمرار الاكسده يتحول الى حامض الايثانويك ، اما حامض الايثانويك فلا يتأكسد .



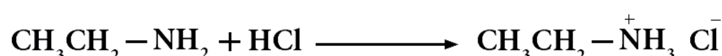
4) 1-بنتانول كحول ، والكحولات تتفاعل مع الفلزات مثل Na فتعطي الكوكسيدات وتحرر غاز H_2 بشكل فقاعات لكن البنتأن وهو الكأن يكون غير فعال فلا يتفاعل ولا يحرر غاز الهيدروجين :

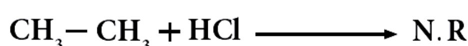


5) أنْ المركب(2 – مثيل – 2 - بروبانول) عبارة عن كحول ثالثي يتفاعل مباشرةً مع كاشف لوكاس ليعطي طبقة من هاليد الالكيل .اما(1 – بروبانول) فهو كحول اولي لا يتفاعل مع كاشف لوكاس في الظروف الاعتيادية :



6) اثيل امين هوا مين وتُعدّ الامينات من القواعد تتفاعل مع الحوامض لتعطي ملح الامين، بينما الايثان الكان لا يتفاعل مع الحوامض او القواعد :





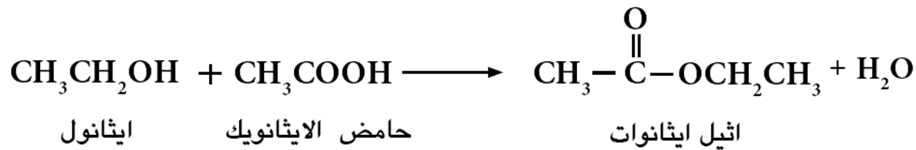
سؤال (7 – 17) : يتفاعل اثنأنْ من المركبات الواردة ادناه في وسط حامضي، لينتج مركب له رائحة مقبولة وصيغته $C_4H_8O_2$ حدد المركبين، ومثل التفاعل الحاصل بينهما بمعادلة كيميائية :



$CH_3CH_2OCH_3$ ، CH_3COOH ، CH_3CHO ، CH_3CH_2OH ، CH_3CH_3

الحل /

يتفاعل الايثانول CH_3CH_2OH مع حامض الايثانويك (الخليك) لينتج اثيل ايثانوات وهو مركب استر له رائحه مقبوله :



$$CH_3CH_2OH + CH_3COOH \longrightarrow CH_3-\overset{O}{\overset{||}{C}}-OCH_2CH_3 + H_2O$$

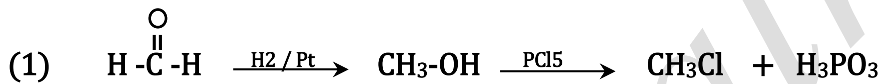
سؤال (7 – 8) : اكتب المعادلات الكيميائية التي تعبر عن التفاعلات الاتية :

(1) مبتدئاً بالميثانال حضر حامض الايثانويك ؟

(2) مبتدئاً بالميثانول حضر الايثانول ؟

(2) مبتدئاً ب بروموبروبان حضر حامض البروبانويك ؟

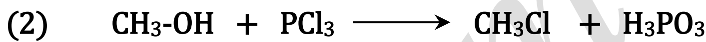
الحل /



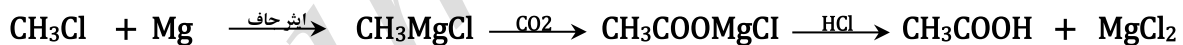
(1) $$H-\overset{O}{\overset{||}{C}}-H \xrightarrow{H2/Pt} CH_3-OH \xrightarrow{PCl5} CH_3Cl + H_3PO_3$$



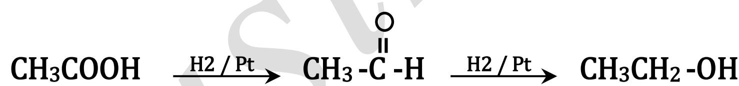
$$CH_3Cl + Mg \xrightarrow{\text{اثير جاف}} CH_3MgCl \xrightarrow{CO2} CH_3COOMgCl \xrightarrow{HCl} CH_3COOH + MgCl_2$$



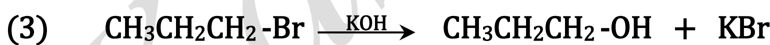
(2) $$CH_3-OH + PCl_3 \longrightarrow CH_3Cl + H_3PO_3$$



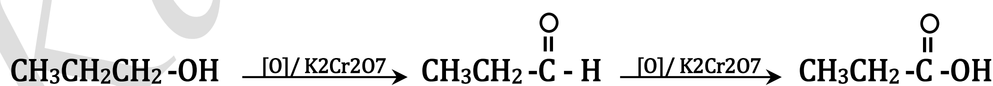
$$CH_3Cl + Mg \xrightarrow{\text{اثير جاف}} CH_3MgCl \xrightarrow{CO2} CH_3COOMgCl \xrightarrow{HCl} CH_3COOH + MgCl_2$$



$$CH_3COOH \xrightarrow{H2/Pt} CH_3-\overset{O}{\overset{||}{C}}-H \xrightarrow{H2/Pt} CH_3CH_2-OH$$

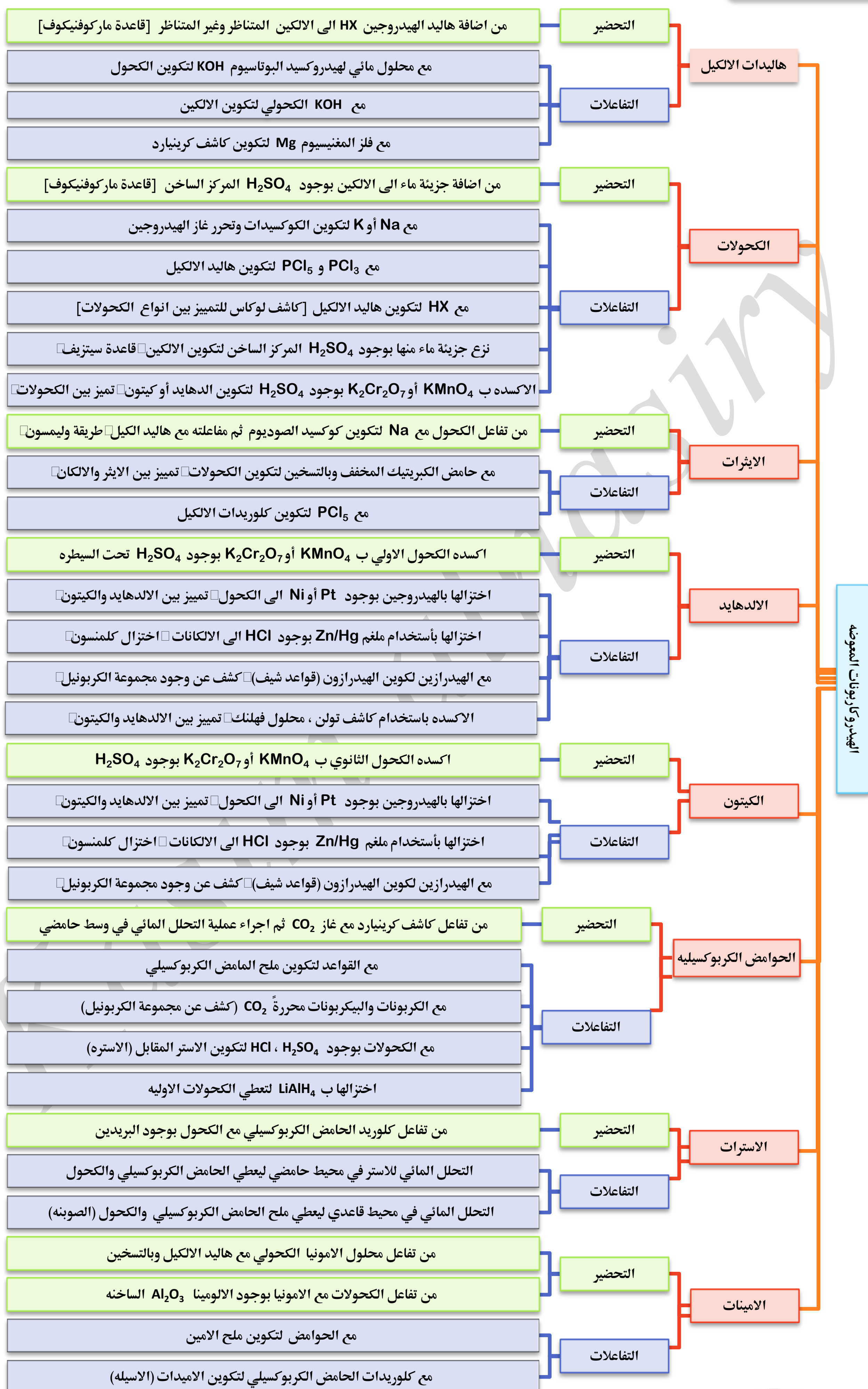


(3) $$CH_3CH_2CH_2-Br \xrightarrow{KOH} CH_3CH_2CH_2-OH + KBr$$



$$CH_3CH_2CH_2-OH \xrightarrow{[O]/K2Cr2O7} CH_3CH_2-\overset{O}{\overset{||}{C}}-H \xrightarrow{[O]/K2Cr2O7} CH_3CH_2-\overset{O}{\overset{||}{C}}-OH$$

ملخص الكيمياء العضويه :



مخطط يلخص الكيمياء العضوية

كاشف كرينيارد
CO_2
RCOOMg
H_2O/H^+
الحامض الكربوكسيلي
$LiAlH_4$
ايثر
ملح الامين
HCl
NaOH
الامينات
ايثر جاف
Mg
NH_3
NaOH
NH_3
Al_2O_3
Δ
الكيتون
H_2/Ni
$K_2Cr_2O_7/H^+$
2°
NH_2NH_2
هايدرازون
NH_2NH_2
$K_2Cr_2O_7/H^+$
ROH
H^+
NaHCO$_3$
NaOH
ملح الحامض الكربوكسيلي
هاليدات الالكيل
KOH Δ H_2O
PCl_3 PCl_5
HX
بيريدين
الكحولات
1°
$K_2Cr_2O_7/H^+$
H_2/Ni
الألدهايد
H^+
H_2O
Zn/Hg
HCl
NaOH
H_2O
ماركوفنيكوف
HX
KOH
Δ
C_2H_5OH
PCl_5
Δ
نزع جزيئة الماء
اضافة جزيئة ماء
H_2O
H_2O
Δ
Δ
H_2SO_4
H_2SO_4
قاعدة سايتزيف
ماركوفنيكوف
2Na
الكوكسيد
Δ
H_2SO_4
$R^{\prime}X$
H_2O
H^+
R—C(=O)—OH
H^+
H_2O
NaOH
H_2O
Zn/Hg
HCl
الكين
الأيثرات
الأسترات
الكان
H_2O
H_2SO_4 بـارد
املاح الاوكسونيوم
ROH
بيريدين
كلوريد الاستيل
اعداد الاستاذ : قاسم الناصري

الفصل الثامن :الكيمياء الحياتيه

هو العلم الذي يعنى بكيمياء التراكيب الحيوية في اجسام المخلوقات الحية .حيث يدرس التغيرات الكيميائية التي تحدث في جسم الانسان او اجسام المخلوقات الحية و يربط بين المجال الكيميائي والمجال الحيوي الوظيفي لتلك المخلوقات .حيث يدرس نوعين من المواد الغذائية المهمة لصحة اجسامنا وما يحدث لهما من تغيرات خلال العمليات الحيوية داخلها هما : الكاربوهيدرات والبروتينات .

الكاربوهيدرات Carbohydrates:

مركبات عضويه تحتوي على كاربون وهيدروجين واوكسجين ونسبة الاوكسجين فيها مرتفعة .وتبين الصيغة التركيبية لمعظم الكاربوهيدرات $(CH_2O)_n$ أو $C_n(H_2O)_n$ ان كل ذرة كاربون في الجزيء ترتبط بالذرات المكونة لجزيئات الماء لذلك اشتق اسمها من الكاربون Carbon و ماء Hydrate .

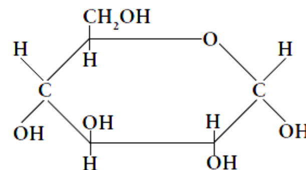
تقسم الكاربوهيدرات الى كاربوهيدرات معقدة وكاربوهيدرات بسيطة وغالباً ما تكون على شكل سلاسل كاربونية مستمرة قابلة للالتفاف وتشكيل جزيئات ذات سلاسل كاربونية حلقية ويكون التركيبان الحلقي والمستمر في حالة اتزان مستمر .

اصناف الكاربوهيدرات : تصنف الكاربوهيدرات الى احاديه وثنائيه ومتعدده السكر :

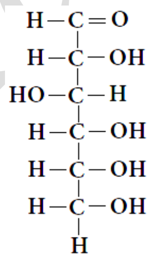
① **الكاربوهيدرات احادية السكر(سكريات احادية) :** ابسط انواع الكاربوهيدرات مثل الكلوكوز والفركتوز :

أ - سكر الكلوكوز أو سكر العنب (Glucose) :

يوجد سكر الكلوكوز في الطبيعة كما ويوجد في الدم وفي فاكهة العنب وله أهمية واستعمالات طبية في تغذية المرضى واسعافهم خلال العمليات الجراحية وفي الحالات التي لا يتناول المريض فيها غذاءً كافياً عن طريق الفم.الصيغة الجزيئية للكلوكوز هي ، $C_6(H_2O)_6$ أو $C_6H_{12}O_6$ غير انه يأخذ شكلاً بنائياً يتوقف على الحالة التي يوجد عليها كما يأتي :



(ايثر حلقي يحوي عدداً من مجاميع الهيدروكسيل)



(الديهايد يحوي عدداً من مجاميع الهيدروكسيل)

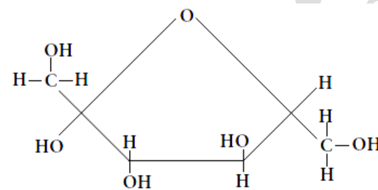
يمكن تفسير صفات الكلوكوز بناء على شكل الجزيء ، وكلاهما يدل على الصفات الاساسية للكلوكوز، وتستعمل في تمثيل التفاعلات الكيميائية ، الا ان تفاعلاته الكيميائية يمكن فهمها اكثر على اساس الشكل المفتوح .

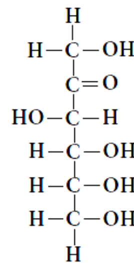
صفاته :

① الكلوكوز عبارة عن بلورات صلبة ② له درجة غليان عالية بسبب وجود مجاميع الهيدروكسيل وذرات الهيدروجين التي تسبب تكون اواصر هيدروجينية بينية بين جزيئات الكلوكوز نفسها ③ يذوب جيداً في الماء لانه يكون اواصر هيدروجينية مع الماء ④ بسبب احتوائه على عدد كبير من مجاميع الهيدروكسيل ومجموعة الديهايد واحدة، لذا فان صفاته الكيميائية تشبه الى حد كبير صفات الكحولات والالديهايدات، لذلك فهو يتأكسد بالتفاعل مع محلول تولن ومحلول فهلنك.

ب - سكر الفركتوز (سكر الفواكه) Fructose :

يوجد الفركتوز في العسل ومعظم الفواكه، والصيغة الجزيئية للفركتوز هي نفس الصيغة الجزيئيه للكلوكوز $C_6H_{12}O_6$ الا انه يختلف معه في الصيغه البنائيه :





صفاته :

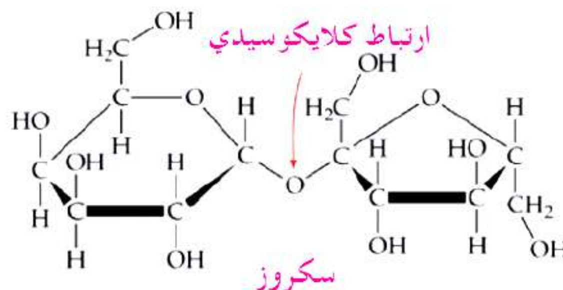
① تتشابه الخواص الفيزيائية للفركتوز مع الخواص الفيزيائية للكلوكوز نظراً للتشابه في التركيب البنائي لهما،(فكلاهما يحوي مجاميع الهيدروكسيل ومجموعة الكاربونيل في الصيغة البنائية المفتوحة ومجموعة الايثر و مجاميع الهيدروكسيل في الصيغة البنائية الحلقية) تجعل الفركتوز له درجة غليان مرتفعة وقدرة عالية على الذوبان في الماء ② تفاعلاته مشابهه لتفاعلات الكحولات والكيتونات الا انه يخالف معظم الكيتونات من حيث قابليته للتأكسد بمؤكسد مثل كاشف تولن أو محلول فهلنك الامر الذي لم نعهده في الكيتونات لذا يصنف الفركتوز على انه من السكريات المختزلة رغم كونه كيتوناً (علل ؟)

② الكاربوهيدرات ثنائية السكر(سكريات ثنائية) :

تتكون من ارتباط جزيئين من السكر الأحادي متماثلين أو مختلفين بعد فقدان جزيء ماء مثل السكروز والمالتوز واللاكتوز :

سكر القصب أو السكروز (Soucrose) :

يستخلص السكروز ذو الطعم الحلو من نبات القصب، وعند تكرير هذا السكر وتنقيته وبلورته تحصل على مادة بيضاء نقية هي السكر المتداول في نظامنا الغذائي إن الجزيء الواحد من السكروز والذي صيغته الجزيئة $C_{12}H_{22}O_{11}$ يتكون من جزيء كلوكوز وجزيء فركتوز مرتبطين ببعضهما من خلال اصرة كلايكوسيدية تنشأ بانتزاع جزيء ماء منها . و من السهل تحلله إليهما في عملية الهضم التي تحدث في أجسامنا .



③ الكاربوهيدرات متعددة السكر(سكريات متعددة) :

تعد بوليمراً ضخماً للسكريات الأحادية ومن أشهر الأمثلة عليها :النشأ والسليلوز(الخشب) :

أ -النشأ (Starch) :

مادة كاربوهيدراتية ضخمة بُني هيكلها من وحدات صغيرة هي الكلوكوز ، تعد بوليمراً يمثل الكلوكوز الوحدة الأساسية في بنائه حيث يتم ترابطها من خلال فك الاصرة الثنائية في الكاربونيل .وجرت العادة على تسمية الأغذية الحاوية على هذا النوع من الكاربوهيدرات ب(النشويات)نسبة إلى وجود النشأ فيها بكمية كبيرة . و يمكن الكشف عن النشأ باضافة قطرات من محلول النشأ المائي الى محلول اليود في يوديد البوتاسيوم وظهور اللون الازرق دلالة على ان المادة المضافة هي النشأ .

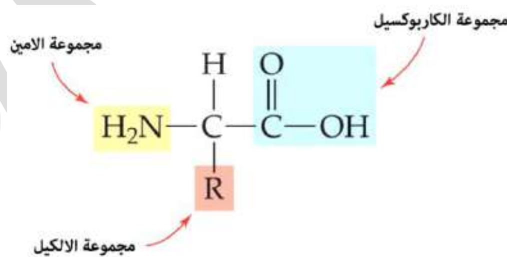
ب -السليلوز Cellulose :

يتكون السليلوز ايظاً من بوليمر ضخم للكلوكوز، وعلى الرغم من أن الوحدة الأساسية له وللنشأ هي نفسها إلا أن هناك اختلافاً بينهما في الشكل والخواص سببه اختلاف عدد وحدات الكلوكوز المكونة لكل منهما واختلاف ترابطها مع بعضها .إن المصدر الطبيعي للسليلوز ألياف المواد الخشبية كما أنه يوجد في قشور بعض ثمار الفواكه كالتمر .يمكن تفكيك الجزيئات الكبيرة كالنشأ والسليولوز إلى مكوناتها من الكلوكوز، وذلك بتفاعلها مع محاليل الحوامض، أو بتأثير بعض الأنزيمات .وهي تشبه ما يحدث في اجسامنا عند هضم تلك المواد.

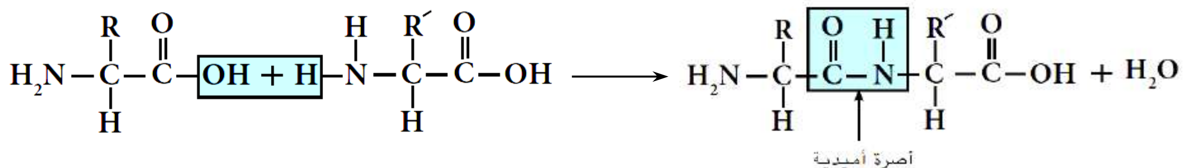
البروتينات (Proteins) :

مركبات عضويه معقدة التركيب تسهم في بناء أنسجة المخلوقات الحية، حيث تدخل في تركيب جميع الخلايا الحية، وهي أساسية في غذاء الأنسان لأنها المصدر الأول للحوامض الآمينية التي يحتاجها الانسان لنموه ، وهناك انواع متعددة من البروتينات تتشابه في تركيبها الكيميائي وصفاتها الفيزيائية والكيميائية، و من الصعب فصلها بطرق كيميائية سهلة .

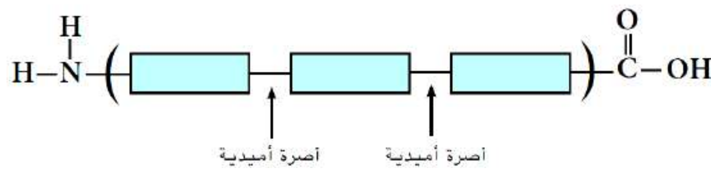
تركيب البروتينات : تحتوي البروتينات على عناصر أساسية هي :الكاربون والهيدروجين والاوكسجين والنتروجين وأحياناً على عناصر ثانوية مثل الكبريت والفسفور ، وتعد الاحماض الأمينية الوحدة الأساسية لبناء البروتين، وتمثل بالصيغة البنائية العامة الاتية وتختلف فيما بينها فقط في مجموعة الالكيل R :



حيث يتكون البروتين من ارتباط اعداد كبيرة من وحدات بنائية صغيرة هي الاحماض الأمينية(بعد فقدان جزيء ماء لكل نقطة ارتباط) باواصر تدعى الاواصر الأميدية (الببتيدية) مكونة سلسلة طويلة من الجزيئات(بوليمر) ذات كتلة مولية كبيره ، كما في التفاعل العام التالي :



وسيكون أحد طرفي البروتين عبارة عن مجموعة كاربوكسيل، والطرف الأخر مجموعة أمين وفي ثناياه عدد من المجاميع الأميدية كما هو في الشكل التوضيحي الاتي :



التفاعلات الاساسية للبروتينات : معظم التفاعلات المهمة للبروتينات تحدث في خلايا أجسام المخلوقات الحية، ومعظمها يشمل تجزئة البروتين إلى أجزاء صغيرة مكونة من واحد أو أكثر من الاحماض الأمينية، وفي المختبر يمكن أيضاً تجزئة البروتين وذلك بالتفاعل مع HCl حيث يقوم بفك الاصرة الأميدية(هو تفاعل مماثل لما يحدث عند هضم البروتين في المعدة)، كما يمكن تجزئة البروتين إلى أملاح الاحماض الامينية بالتفاعل مع NaOH .

انواع البروتينات : تختلف البروتينات باختلاف أنواع الاحماض الأمينية وأعدادها وترتيبها، فهناك ما لايقل عن 20 حامضاً أمينياً تنتج عدداً ضخماً من البروتينات المختلفة، ووظيفة البروتين في الجسم الحي تعتمد على نوع الاحماض الأمينية المكونة له وترتيبها داخل بنية جزيئاته وبالرغم من تشابهها في التركيب الكيميائي، والاواصر بين ذراتها وجزيئاتها،إلا أنها بسبب كبر حجمها تتخذ أشكالاً تختلف في وظائفها وصفاتها الطبيعية فمثلاً بروتينات تتخذ شكلاً خيطياً(ليفياً)كما هو في الكرياتين في الشعر والصوف وبروتينات شبه كروية كما هو في البيض .

وظائف البروتينات : تتمثل بانها تقوم بوظائف أساسية في أجسام المخلوقات الحية تعتمد إلى حد كبير على الشكل العام للجزيئات(نوع مكوناتها وتركيبها)، واي تأثير يغير من الشكل العام للبروتينات في هذه المواد يعطلها عن عملها ويؤثر على حياة المخلوق الحي .ومن أشهر المواد الحيوية البروتينية في أجسامنا :الأنزيمات والهرمونات والهيموكلوبين في الدم.

تمرين (8- 1) : علل ان البروتينات مواد ذات صفات حامضية - قاعدية(مواد امفوتيرية) ؟

الحل / لأن أساس البروتينات هو الحوامض الامينية التي تتكون من مجموعة الامين القاعدية ومجموعة الكاربوكسيل الحامضية وبذلك تمتلك صفات حامضية وقاعدية تبع ذلك ويمكن ان تتفاعل مع الحواض والقواعد فلها سلوك امفوتيري.

الانزيمات (Enzymes) :

تُعَدُّ الانزيمات صنفاً من البروتينات وهي موجودة في جميع خلايا الجسم كعوامل مساعدة عضوية حيث تعمل على تقليل من الطاقة اللازمة لحدوث التفاعل(طاقة التنشيط أوطأ) ، تتكون داخل الاجسام الحية وتعمل بصورة مستقلة، ولها فاعلية في العمليات الحيوية كالهضم والتمثيل الغذائي، وعملية التنفس ، وتتجدد باستمرار بسبب انها تفقد فاعليتها بمرور الزمن في اثناء التفاعلات الحيوية ويكون عملها ضمن pH معينة وتتلف بالحرارة ، كما ان لها مضادات توقف عملها.

انواع الانزيمات : هناك نوعان من الانزيمات :

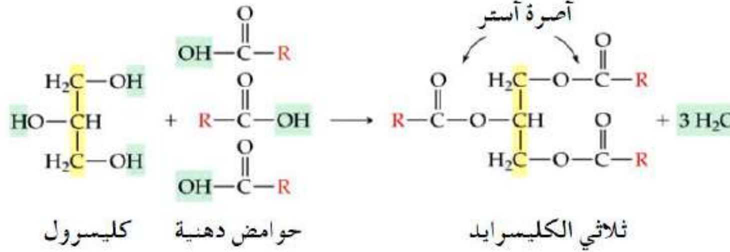
1- الانزيمات الداخلية وتعمل داخل الخلية نفسها وليس لها القابلية على التنافذ خلال غشاء معين مثل الانزيمات التأكسدية.

2- الانزيمات الخارجية ويكون عملها خارج الخلية(اي بعد افرازها من الانسجة)مثل الانزيمات الهاضمة.

الدهون (اللبيدات) Lipids :

مركبات عضويه عبارة عن الاستر الثلاثي للكليسرول مع الحوامض الشحمية والتي تتكون من سلسلة هيدروكاروبونية طويلة C_{12} - (C_{24})

لها مجموعة كاربوكسيلية طرفية ، ويدعى هذا التركيب بثلاثي الكليسرايد :



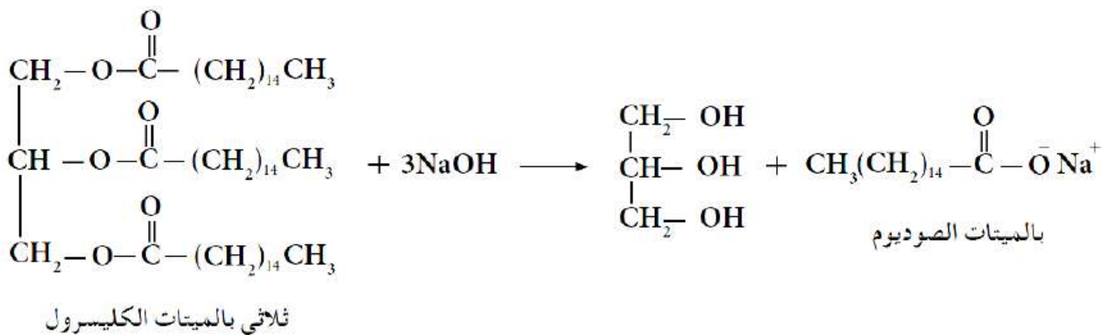
لا تذوب في المذيبات القطبية كالماء، لكنها تذوب في المذيبات العضوية كالايثر والكلوروفورم، وتكون هذه المركبات ذات ملمس دهني .تكون الشحوم الحيوانية صلبة في درجة حرارة الغرفة اما الزيوت النباتية فتكون سائلة.

توجد في الطبيعة بكميات كبيرة، وتتركز الزيوت النباتية في بذور النباتات مثل القطن والذرة والسمسم وفي بعض الثمار مثل الزيتون وجوز الهند، وهناك الشحوم الحيوانية وتوجد في كل خلايا الجسم وتُعَدُّ المادة الاساس التي يختزنها الجسم للحصول على الطاقة عند الحاجة، اذ ان هضمها واكسدتها يؤدي الى تحرر كميات كبيرة من الطاقة، فهي تمثل اغذية الطاقة الكامنة المخزونة في جسم الكائن الحي .وكذلك لها اهمية اقتصادية حيث تدخل في صناعة الصابون والاصباغ والشموع.

الصابون Soab :

هو عبارة عن ملح االصوديوم(او البوتاسيوم)لحامض دهني ، وتتم عملية الصوبنة هذه بفعل القواعد القوية مثل هيدروكسيد الصوديوم NaOH او هيدروكسيد البوتاسيوم KOH على الزيت او الدهن

ويضاف محلول لملح كلوريد الصوديوم فتتصلب مادة تتكون على شكل طبقة سميكة ترشح من خلال قطعة قماش لينتج الصابون بعد غسله بالماء البارد لازالة اي بقايا من الملح :



يتوقف نوع الصابون الناتج من عملية الصوبنة على نوع القاعدة المستخدمة ونوع الزيت او الدهن ، فاستخدام قاعدة NaOH ينتج الصابون الصلب وهو الصابون العادي المستخدم في المنازل، اما استخدام قاعدة هيدروكسيد البوتاسيوم KOH فينتج عنها الصابون الطري أو السائل المستخدم في الغسيل أو كريم الحلاقة ، وتتوقف جودة الصابون على نوع الدهون المستخدمة .

تمرين (8- 2) : لماذا لا يستخدم الكالسيوم او المغنيسيوم بديلاً عن الصوديوم والبوتاسيوم في صناعة الصابون ؟

الحل / لأن ايونات الكالسيوم والمغنيسيوم من مسببات العسرة للماء فلا يرغو الصابون في الماء عند وجود تلك الايونات فيه، لذا لا يمكن استخدام هذين العنصرين في صناعة الصابون .

سؤال (8 – 1) : اختر الاجابة الصحيحة مما يأتي :

1م اي المواد الآتية ليس مصدرها بروتيناً:

أ - جزيء مركب يحتوي على الكاربون والاوكسجين والهيدروجين والكبريت.

ب - جزيء مركب يحتوي على الكاربون والهيدروجين والنتروجين.

ج - مركب يتفاعل مع الحوامض والقواعد.

2م يتكون جزيء السكروز من وحدات صغيرة هي:

أ – كلوكوز ب – فركتوز ج - كلوكوز وفركتوز.

3م اي من العناصر الآتية لا يوجد في الحوامض الامينية:

أ - النتروجين ب - الفسفور ج - الاوكسجين د - الكاربون

4م اي من البوليمرات الآتية تُعَدُّ الحوامض الدهنية الوحدة البنائية(المونمر)لها:

أ - البروتينات ب – الكاربوهيدرات ج - اللبيدات(الدهون)

الحل /

1– أ 2– ج 3– ب 4– ج

سؤال (8 – 2) : علل ما يأتي :

أ - يُعَدُّ سكر الفركتوز من السكريات المختزلة ؟

ب - تتفاعل البروتينات مع الحوامض والقواعد ؟

ج - يصعب فصل البروتينات بطرائق كيميائية بسيطة ؟

الحل /

أ - ان وجود مجاميع الهيدروكسل الى جانب مجموعة الكاربونيل الكيتونية، يكسبه تفاعلات مثيلة لتفاعلات الكحولات والكيتونات وقابليته للتأكسد بمحلول فهلنك أو كاشف تولن التي يخالف فيها الكيتونات.

ب - تحتوي البروتينات في تركيبها الكيميائي على مجموعة كاربوكسيل حامضية ومجموعة امين قاعدية لذلك فهي تتفاعل مع الحوامض والقواعد.

ج - لان هناك الكثير من البروتينات في جسم الكائن الحي تتشابه في تركيبها الكيميائي لكنها تختلف في وظائفها الحيوية.

سؤال (8 – 3) : اشتبه عليك محلولان احدهما نشأ والاخر كلوكوز، فكيف يمكنك التمييز بينهما في المختبر ؟

الحل /

يُعدّ النشا بوليمر لوحدة مونمر هي الكلوكوز يمكن التمييز بينها باستخدام محلول اليود الذي يعطي لوناً ازرق اما الكلوكوز فلا يعطي هذا الكشف.

سؤال (8 – 4) : اكمل الجدول الاتي :

الحل /

وجه المقارنة	الكلوكوز	الفركتوز
الصيغة الجزيئية	$C_6H_{12}O_6$	$C_6H_{12}O_6$
الصيغة البنائية المفتوحة	H—C=O HO—C—H H—C—OH H—C—OH H—C—OH CH_2OH	H H—C—OH C=O HO—C—H H—C—OH H—C—OH H—C—OH H
المجموعة الوظيفية المميزة في الحالة المفتوحة	مجموعة الالديهايد —C(=O)—H ومجاميع الهيدروكسيل —OH	مجموعة كاربونيل كيتونية —C(=O)— مجاميع الهيدروكسيل —OH
المجموعة الوظيفية المميزة في الحالة المغلقة	مجموعة ايثر C—O—C ومجاميع الهيدروكسيل —OH	مجموعة ايثر C—O—C ومجاميع الهيدروكسيل —OH

(تم بعونه تعالى)